

TRABAJO FINAL DE MASTER

Máster Universitario en Ingeniería Química

Valorización de metales y nacidos de aguas de procesos metalúrgicos por integración de tecnologías de membranas



Memoria y Anexos

Autor:	Kevin Martín Gil
Directora:	Mònica Reig i Amat
Co-Director:	José Luis Cortina Pallás
Convocatoria:	Octubre 2017

Resumen

Este trabajo consiste en el estudio experimental de la recuperación de ácido sulfúrico (200 a 260 g/l) de corrientes de proceso de la industria metalúrgica del cobre y que están caracterizadas por la presencia de impurezas no metálicas, como el arsénico (8 g/l), así como de impurezas metálicas (Cu, Zn, Pb, Fe, Cd, Ni). El objetivo del estudio es evaluar la recuperación de ácido sulfúrico utilizando un proceso de separación por membranas, donde el contenido de As y de metales (Cu, Zn, Pb, Fe, Cd, Ni) en la corriente de sulfúrico purificada no supere los valores de concentración que permitan su comercialización. El análisis de las corrientes de sulfúrico indicaron la presencia de As como As(III) y As(V) y, el análisis de especiación indicó que en el rango de concentraciones de sulfúrico utilizado, el As se encontraba en las disoluciones como mezclas de H_3AsO_3 , H_3AsO_4 y H_4AsO_4^+ . En consecuencia, el reto más importante del proceso de separación es determinar los factores de selectividad del H_2SO_4 frente a las distintas formas de As(III) y As(V).

La tecnología de membranas seleccionada tras la revisión del estado del arte fue la diálisis por difusión, utilizando membranas de intercambio aniónico. El estudio del proceso de recuperación de sulfúrico de las corrientes modelo se desarrolló utilizando celdas de laboratorio utilizando configuraciones de membrana plana. El transporte de sulfúrico y arsénico, los dos componentes principales de las corrientes modelo, se realizaron en un módulo con una superficie de membrana de 12.7 cm², con celdas de 200 ml de capacidad y utilizando disoluciones sintéticas de sulfúrico y mezclas de este con As(III) y As(V). Los ensayos realizados utilizando una membrana aniónica (estándar *Fujifilm*®) en base a grupos amina cuaternaria permitieron obtener: valores de recuperación de H_2SO_4 del 32 %, factores de eliminación del 95 % para las especies metálicas y del 60% para el caso de las especies de As.

En una segunda etapa se utilizó un equipo de diálisis a escala laboratorio incorporando un stack de membranas de intercambio aniónico, con un área de membranas de 929 cm² (AP-L05), y que trabaja con un sistema de recirculación. Los ensayos, con muestras de una industria metalúrgica, reportaron rendimientos de recuperación de 49 % de H_2SO_4 , factores de separación del arsénico del 60 % y de especies metálicas entre 91 y el 99 %, dependiendo de cuánto tiempo estaba funcionando el equipo.



Agradecimientos

Se agradece la aportación de Małgorzata Winiarska por ayudar a transferir los datos del Lab-X titrator a Excel, y por toda su ayuda que ha aportado para la realización del trabajo. También por su incondicional apoyo moral durante la realización del trabajo.

Se agradece la aportación de Julio López por haber ayudado en todas las etapas de la realización del trabajo y su aportación de detalles útiles por tal de mejorar la realización del proyecto.

Se agradece a MINECO a través del proyecto Waste2Product referencia CTM2014-57302-R por su financiación.

Se agradece a la Generalitat de Catalunya su aportación económica mediante el proyecto con referencia SGR2014-50-SETRI.



Glosario

AEM: Membrana de intercambio aniónico, por sus siglas en inglés (*Anionic Exchange Membrane*).

CEM: Membrana de intercambio catiónico, por sus siglas en inglés (*Cationic Exchange Membrane*).

DD: Difusión por diálisis que coincide con sus siglas originales del inglés (*Diffusion Dialysis*).

ICP-MS: Espectroscopia de emisión atómica, por sus siglas en inglés (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*).



Índice

RESUMEN	I
AGRADECIMIENTOS	III
GLOSARIO	V
1. PREFACIO	9
1.2. Origen del trabajo	9
1.3. Motivación	9
2. INTRODUCCIÓN	11
2.1. Objetivos del trabajo.....	11
2.2. Alcance del trabajo	11
3. RECUPERACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO MEDIANTE PROCESOS DE SEPARACIÓN POR MEMBRANAS	13
3.1. Introducción a las membranas	13
3.1.1 Procesos de diálisis	15
3.1.1.1. Diálisis por difusión (DD)	15
3.2. Fenómenos de transporte en las membranas de intercambio iónico.....	16
3.2.1. La exclusión de Donnan.....	16
3.2.2. El mecanismo de exclusión dieléctrica.....	16
3.2.3. El efecto de la doble capa eléctrica.....	17
3.3. Funcionamiento de las membranas de intercambio aniónico (AEM)	17
3.4. Tratamiento de corrientes ácidas mediante diálisis por difusión.....	18
3.5. Descripción del transporte de iones a través de membranas de intercambio iónico	20
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	23
4.1. Experimentos mediante celdas de membrana plana (área activa de 12.7 cm ²)..	23
4.1.1. Descripción del equipo	23
4.1.2. Condiciones generales de los experimentos.....	24
4.1.3. Planificación de los experimentos.....	26
4.2. Experimentos mediante celda de diálisis por difusión a escala laboratorio (AP-L05)	27
4.2.1. Descripción del equipo	27
4.2.2. Condiciones generales de los experimentos.....	28

4.2.3.	Planificación de los experimentos	30
4.3.	Cálculos de parámetros e indicadores de operación experimentales	31
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
5.1.	Experimentos con celdas monomembrana	33
5.1.1.	Experimentos con ácido sulfúrico	34
5.1.2.	Experimentos con ácido sulfúrico y arsénico (V)	35
5.1.3.	Purificación de ácido sulfúrico industrial	36
5.1.4.	Evaluación del transporte de contaminantes minoritarios en ensayos con muestras industriales	37
5.1.5.	Evaluación de la purificación de sulfúrico en celdas monomembrana	41
5.2.	Experimentos con una celda con superficie de membrana de 929 cm ²	43
5.2.1.	Experimento con ácido sulfúrico	44
5.2.2.	Experimento con ácido sulfúrico y arsénico (V)	45
5.2.3.	Experimento con ácido sulfúrico y arsénico (III)	47
5.2.4.	Purificación de disoluciones de ácido industrial	49
5.2.5.	Evaluación de la purificación de muestras industriales de ácido sulfúrico	60
6.	ANÁLISIS ECONÓMICO	63
6.1.	Costes de ingeniería	63
6.2.	Costes de los materiales utilizados	64
6.3.	Costes del equipamiento utilizado	65
6.4.	Suma de los costes totales	66
7.	CONCLUSIONES	67
	BIBLIOGRAFÍA	69
	ANEXO – DIAGRAMAS DE ESPECIACIÓN	71

1. Prefacio

1.2. Origen del trabajo

El origen del trabajo proviene de la necesidad de una empresa metalúrgica de producción de cobre para minimizar los costes de gestión del ácido sulfúrico, que es generado en el tratamiento de los gases del proceso pirometalúrgico. La corriente de sulfúrico, con una concentración entre 22-24 % en masa, está acompañada por la presencia de arsénico de hasta un 0.8 % en peso y de un 0.2 % en metales pesados, que limita su uso en procesos industriales y, cuya única ruta de gestión es su neutralización con CaO(s) y su posterior gestión como residuo tóxico tipo 2, debido a la presencia de As y de metales pesados (Cd, Hg, Pd, Cu, Zn). Para ello, el objetivo es evaluar la potencial valorización del ácido sulfúrico (en forma de disolución acuosa), para su posterior comercialización o uso en la propia industria promoviendo un proceso circular. Además, la generación de residuos se reduciría de forma muy importante, ya que la corriente rica en As y metales pesados se podrá llegar a reducir hasta en un 70-80 % en masa sobre el total en disolución.

1.3. Motivación

Las principales motivaciones de este trabajo son la económica y ambiental. El reto a superar por la industria metalúrgica es reducir el coste actual de la gestión de la corriente de ácido sulfúrico, reduciendo el volumen de residuos generados. La aplicación de los principios de economía circular, donde se pretende reutilizar el sulfúrico, puede suponer una alternativa que permita superar las barreras económicas de cualquier solución en esta dirección. Este estudio, con un componente experimental muy importante, pretende realizar una prospectiva de la potencial utilización de la difusión por diálisis como forma selectiva de extraer y recuperar la máxima cantidad de sulfúrico con la menor presencia de elementos tóxicos (As y metales pesados). Es por ello que me interesó la idea de poder ayudar en este proyecto realizándolo como trabajo final de máster.



2. Introducció

2.1. Objectivos del trabajo

El objetivo principal del trabajo es evaluar la valorización del ácido sulfúrico que proviene de los procesos de tratamiento de gases de una industria metalúrgica de cobre. Este objetivo se puede alcanzar superando los siguientes retos:

- Separar de forma eficiente el ácido sulfúrico de la disolución proveniente de una industria metalúrgica que produce cobre en base a membranas de intercambio aniónico.
- Identificar las condiciones de operación que permitan reducir la presencia de impurezas metálicas y no metálicas
- Descripción de los procesos de separación en base a un modelo matemático.

2.2. Alcance del trabajo

Se estudiará un caso particular de un efluente de una industria metalúrgica de cobre, anónima por motivos de confidencialidad. Se limitará a adaptar el método al estudio de los residuos que genera esta empresa. Para ello, se dispondrá de muestras generadas por la industria. Se evaluarán a escala laboratorio procesos de purificación para poder recircular la mayor cantidad de ácido sulfúrico posible reduciendo costes.

Para ello, se tendrán que separar las diversas especies no metálicas y metálicas en disolución. Una etapa importante, será analizar la muestra de ácido sulfúrico para caracterizar y cuantificar las diferentes especies químicas en disolución, y así determinar el grado de separación del ácido sulfúrico del resto de especies.

El trabajo estará limitado al estudio de la separación mediante el uso de diálisis por difusión con membranas de intercambio aniónico (AEM), ya que en estudios previos ha demostrado ser una posible solución al problema que se plantea, como han descrito:

- *Chang Wei et al [1]*, en la recuperación de ácido sulfúrico, con una concentración entre 60 y 90 g/l que contenía vanadio, hierro y magnesio como impurezas más importantes.

- *Jeong* et al [2] estudiaron la separación de ácido sulfúrico con una concentración de 440 g/l (provenientes del procesamiento de diamantes) mediante diálisis por difusión con hierro y níquel como contaminantes principales.
- *Palatý* et al [3], estudiaron la separación de ácido sulfúrico del sulfato de cobre, mediante la misma tecnología.
- *Jian-Jun* et al [4] estudiaron la recuperación de ácido sulfúrico de tierras raras (actínidos y lantánidos).

Con este trabajo se pretende profundizar en la recuperación de sulfúrico utilizando membranas de intercambio aniónico.

3. Recuperación de ácido sulfúrico mediante procesos de separación por membranas

3.1. Introducción a las membranas

Una membrana es una interfase discreta que modera la permeación de especies químicas en contacto con su superficie. Esta interfase puede ser molecularmente homogénea, que consiste en una estructura completamente uniforme, que puede tener propiedades físicas o químicas heterogéneas, como pueden ser, por ejemplo, estructuras que contengan poros de dimensiones finitas o una estructura por capas. [5]

Los principales tipos de membranas son mostrados a continuación por la figura 1.

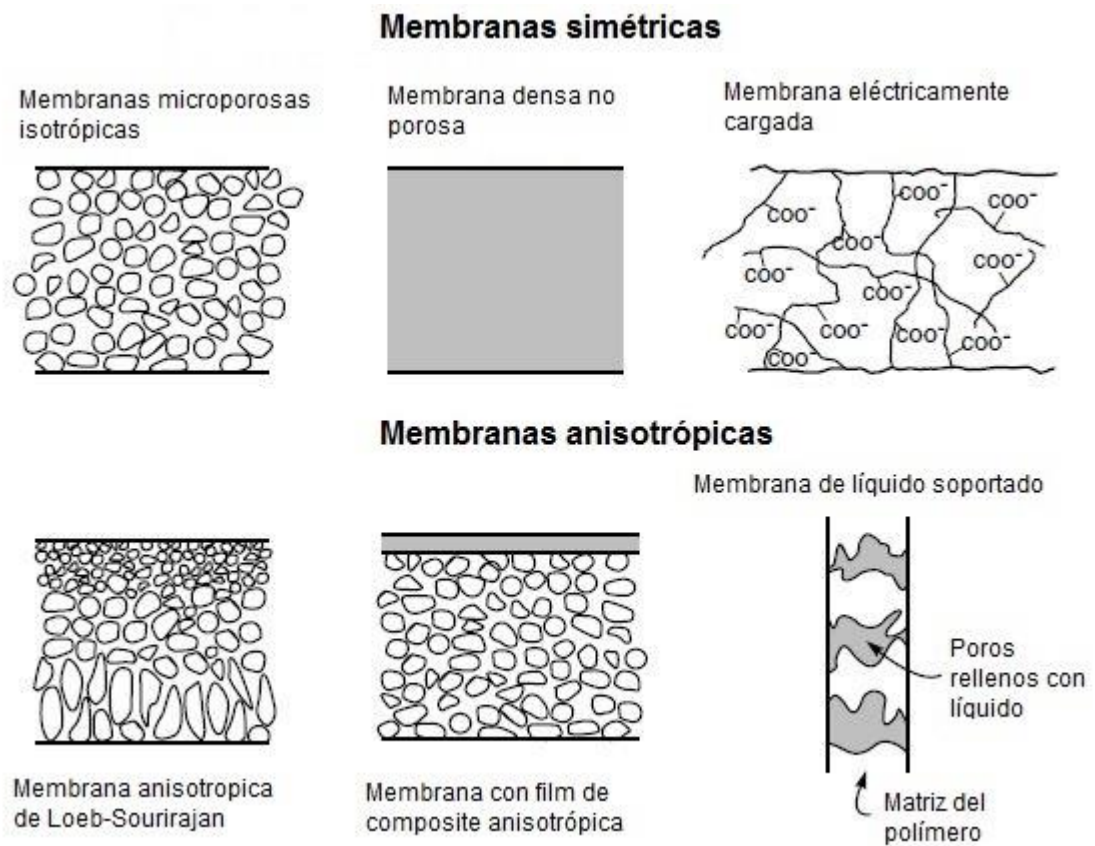


Figura 1: Principales membranas sintéticas, W. Baker [5].

En cuanto a las membranas porosas, esto son los nombres que se les da por convenio en función del tamaño efectivo del poro:

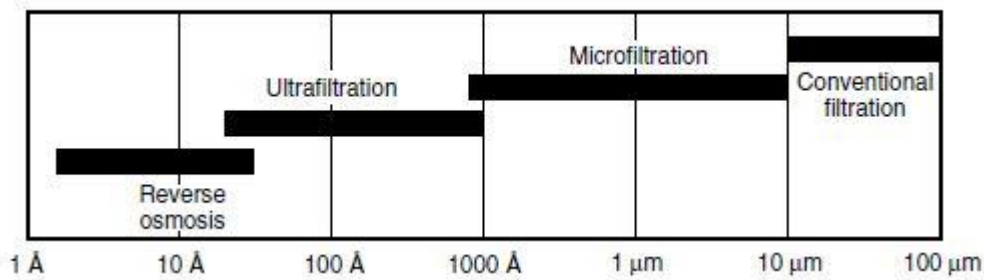


Figura 2: Tamaño del poro y nomenclatura, W. Baker [5].

Las membranas eléctricamente cargadas, pueden ser densas o microporosas, pero la mayoría comúnmente contienen una pequeña cantidad de microporos, en los cuales en sus paredes se encuentran cargas fijas. Si son cargas positivas, se refiere a membranas de intercambio aniónico porque deja permear los cationes en contacto con la membrana. En cuanto están con cargas negativas se llaman membranas de intercambio catiónico. La separación mediante las membranas cargadas se consigue principalmente por la exclusión de iones del mismo signo de carga, como los que hay en la estructura de la membrana y, en menor grado, por el tamaño del poro. La separación se ve afectada por la concentración de iones en la disolución, a cuanto más concentrado, menor será la selectividad. [5]

Las membranas de intercambio iónico son utilizadas en un gran número de procesos de separación, en el cual el más importante es la electrodiálisis. En las membranas de intercambio iónico, los grupos cargados se unen a una matriz de polímero que hace de soporte de la membrana (figura 1). Esta carga conferida a la membrana puede parcialmente o totalmente excluir los iones de la misma carga. Los extremos de la celda se componen de por lo menos un par de membranas (una aniónica y otra catiónica) y se aplica un potencial eléctrico que ayuda a la migración de una corriente de iones. Es un proceso muy utilizado hoy en día para la producción de cloro gas, en substitución de antiguos métodos que empleaban mercurio como cátodo móvil para absorber el cloro. Este proceso de electrodiálisis es muy utilizado para remover iones de las aguas. [5]

En la minería, para la extracción de metales como son el aluminio, cobre, plomo, mercurio y oro entre otros, es muy común que estén presentes grandes cantidades de sulfuros, ya sean formando compuestos con el metal, o presentes en el mismo depósito. Estos generan, en contacto con el agua, corrientes muy ácidas. Para ello, actualmente se utilizan procesos que implican membranas para purificar el agua y recuperar tanto los metales de interés como los ácidos para su posterior utilización. Mediante membranas de intercambio aniónicas (presentan cargas positivas), el ácido permeará mientras los metales quedarán retenidos. De esta forma se les pueden dar otro uso en la industria minero-metalúrgica. [5]

3.1.1 Procesos de diálisis

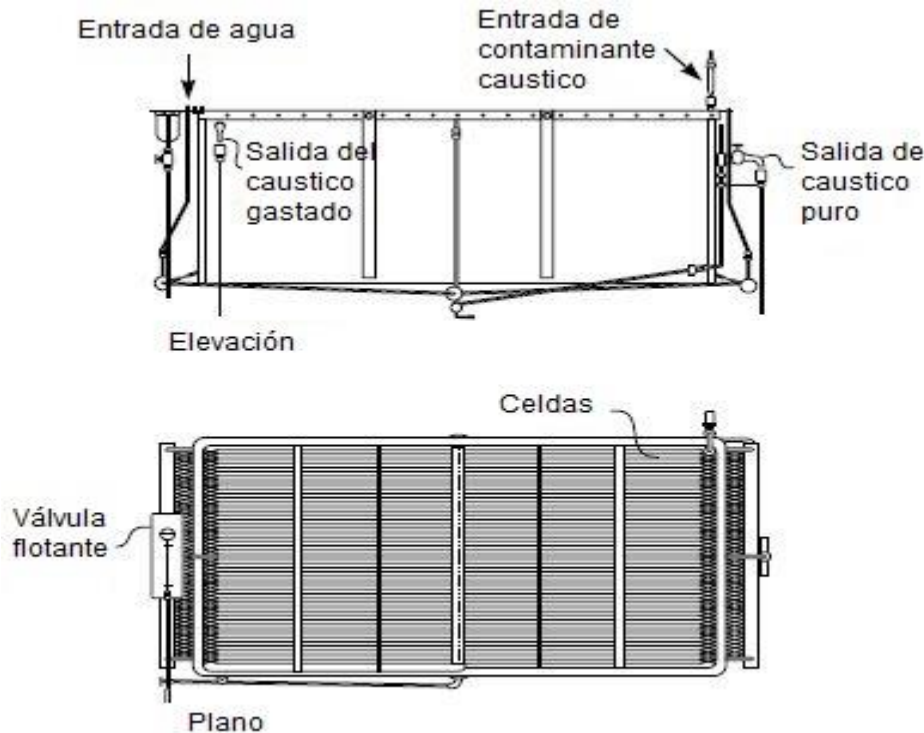


Figura 3: Dializador de Cerini, W. Baker [6].

La diálisis fue el primer proceso de membrana llevado a escala industrial con el desarrollo del dializador de Cerini en Italia. La producción de rayón a partir de la celulosa se expandió rápidamente durante los años 30, debido a la necesidad de recuperar grandes cantidades de hidróxido de sodio proveniente de disoluciones de NaOH y hemicelulosa. La hemicelulosa, tiene un valor económico bajo en comparación con el NaOH, pero si el 17-18 % del NaOH se separa, se puede reutilizar directamente en el proceso. La hemicelulosa tiene un peso molecular muy superior al del NaOH y, por ello se pueden separar ambos componentes mediante la difusión. En concreto, el dializador de Cerini, contiene una pila de 50 membranas, como se muestra en la figura 3, por donde circula en una dirección la disolución y en contracorriente circula el destilado con una concentración del 7.5 al 9.5 % de hidróxido de sodio y libre de hemicelulosa. El 90 % del hidróxido de sodio era recuperado con una muy buena economía del proceso. El proceso fue mejorado mediante la mejora de las membranas a tipo plato-marco. [6]

3.1.1. Diálisis por difusión (DD)

Los procesos de DD posibilitan separaciones relacionadas con la recuperación de metales de ácidos como del ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, y de ácido nitro-fluorhídrico. Estos ácidos suelen haberse contaminado con metales como el hierro, cromo, cobre, níquel, zinc y otros metales pesados. La

electrodialisis es posible para esta misma función, pero la DD es un método pasivo que es muy elegido dado su simplicidad. El proceso involucra la diferencia de la permeabilidad de los iones de hidrógeno y de los metales multivalentes en una membrana de intercambio aniónico, en donde circulan el ácido residual y agua destilada en compartimentos separados por la membrana en donde se separa el ácido de los metales. [6] El uso de la electrodialisis en la purificación y reconcentración del ácido gastado ha estado limitado por las deficiencias de las membranas comerciales, ya que estas tienen una importante fuga de protones en las membranas de intercambio aniónico (como las empleadas en este trabajo), limitando la capacidad de reconcentración. Recientemente las nuevas membranas de intercambio aniónico que han aparecido en el mercado, hacen posible la reconcentración de ácidos minerales tales como el ácido sulfúrico y el ácido fosfórico desde 1 y 5 M utilizando estas nuevas membranas.

3.2. Fenómenos de transporte en las membranas de intercambio iónico

3.2.1. La exclusión de Donnan

La exclusión de Donnan sucede en aquellas membranas que tienen cargada su superficie eléctricamente, como es el caso de las membranas de intercambio iónico y de otras con solo cargas superficiales. Los iones en disolución de signo contrario al de la carga, llamados contra-iones, son atraídos por la superficie de la membrana por la fuerza electromagnética que atrae a cargas de distinto signo. Mientras, los iones con el mismo signo, llamados co-iones, serán repelidos por la membrana. Este fenómeno provoca un gradiente de concentraciones sobre la membrana que afectará al paso de iones cargados eléctricamente a través de la membrana, teniendo siempre en cuenta el principio de electroneutralidad que obligará a los co-iones y contra-iones a ser equimolares a la hora de difundirse, sin olvidarse de la cantidad de carga que llevan asociada y su signo. [7]

3.2.2. El mecanismo de exclusión dieléctrica

El mecanismo de exclusión dieléctrica se debe a la carga superficial de la membrana y al momento dipolar del agua. Se produce debido a la interacción de iones con las cargas inducidas, que son causadas por los iones enlazados en la interfase de los dos medios (disolución y membrana) con constantes dieléctricas diferentes. En cuanto un ion situado entre dos medios de diferente conductividad dieléctrica, como es el caso de la membrana y el agua (baja y alta conductividad dieléctrica), provoca que los iones de ambas fases se repelan entre si ya que ambos pasan a tener una constante dieléctrica similar. Este efecto provoca un cambio en la energía libre electrostática del ion al ser transferido desde la disolución hasta el poro, hecho que provoca su exclusión. Al tener esta energía una proporción cuadrática con la carga del ion, tanto los cationes como los aniones son rechazados por igual en el volumen libre de la membrana (el volumen que hay dentro del espacio vacío asociado a los poros de

la membrana). Este hecho provocará la reducción de la eficiencia de separación y por ello, no todo el contenido de ácido podrá llegar a ser separado del metal en la disolución entrante. [7]

3.2.3. El efecto de la doble capa eléctrica

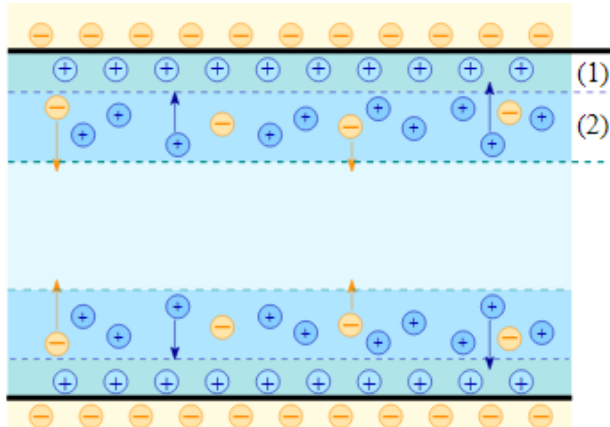


Figura 4: Efecto de la doble capa eléctrica. [9]

El efecto de la doble capa eléctrica se produce cuando un sólido cargado eléctricamente es distribuido a lo largo de la superficie de la membrana, en este caso los contra-iones presentes en la disolución electrolítica. Para mantener la estabilidad eléctrica, los contra-iones se distribuyen de forma homogénea con un grueso inversamente proporcional a la fuerza iónica de la disolución en contacto con la membrana (figura 4, en las regiones marcadas como 1 y 2), y se llama la longitud de Debye. Con la capa eléctrica de los contra-iones y la producida por la membrana se tiene una doble capa eléctrica. [8]

3.3. Funcionamiento de las membranas de intercambio aniónico (AEM)

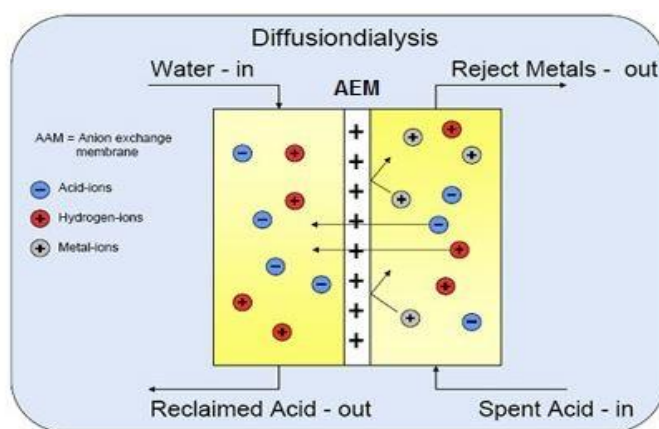


Figura 5: Esquema del funcionamiento de una celda de purificación de ácidos, con una membrana de intercambio aniónico.

Las membranas de intercambio aniónico (AEM, de sus siglas en inglés *Anionic Exchange Membrane*), tienen la capacidad de separar los componentes del soluto por la diferencia del tamaño molecular, con la selección de un tamaño específico de poros y su afinidad iónica. Las membranas de intercambio aniónico tienen cargas fijas positivas localizadas a lo largo del volumen de la membrana. Estas cargas positivas atraen los aniones de la disolución que entran en contacto con la superficie de la membrana de intercambio aniónico. Estos aniones, son los que permean al lado donde se encuentra el agua mediante la diferencia de concentración dada a lo largo de la membrana. Simultáneamente, la ley termodinámica de electroneutralidad se ha de cumplir, por lo que en el soluto la suma de las cargas ha de ser cero. Ello requiere que cada anión que atraviesa la membrana (con una o más cargas negativas), tiene que ir acompañado de la misma cantidad de cargas positivas en forma de protones del lado del ácido al lado del agua. Debido al fenómeno de exclusión dieléctrica, aquellos iones con mayores cargas serán más rechazados por la membrana. Por este motivo, los H^+ permearán fácilmente, mientras que los metales serán rechazados. Este comportamiento se puede observar en la Figura 5, en donde el lado del agua (*Water-in*) se encuentran los aniones provenientes del lado ácido (*Spent Acid-in*) y los protones que han permeado para seguir la ley de la electroneutralidad. Los protones, a pesar de tener una carga positiva son capaces de permear ya que, han de seguir la ley de la electroneutralidad. Los iones metálicos con carga multivalente positiva ($>+1$), son altamente inhibidos por la membrana ya que estos, serán repelidos por las cargas fijas de la membrana. En cuanto a las moléculas con carga neutra, estas podrán permear a través de la membrana solo si los poros de la membrana son mayores que el tamaño de las moléculas. [10]

3.4. Tratamiento de corrientes ácidas mediante diálisis por difusión

Tradicionalmente, las aguas ácidas eran tratadas con precipitación selectiva, adsorción e intercambio iónico para recuperar metales y, con electrodialisis y destilación por membranas para recuperar ácidos. Las tecnologías utilizadas para recuperar metales generaban una gran cantidad de lodos que hacía difícil su posterior tratamiento. Por otra parte, las tecnologías para recuperar ácidos requieren de un gran consumo energético, y elevados costes de inversión debido al coste de las membranas y del equipamiento. Debido a esta problemática, la DD surge como una alternativa para la recuperación de ácidos. Este proceso ha sido ampliamente estudiado en la bibliografía, tal y como se comentará a continuación.

Palatý et al. [3], estudió la separación de mezclas de sulfúrico y sulfato de cobre obteniendo rechazos de cobre mayores que el 97 %. En un posterior trabajo, [11], estudiaron la separación de mezclas de sulfúrico y sulfato de zinc obteniendo rechazos muy eficientes y con pérdidas de no más del 3 % de ácido sulfúrico.

Lin et al. [12], estudiaron el uso de la DD, para recuperar ácido sulfúrico con una contaminación de aluminio procedente del procesamiento de superficies, con rechazos de aluminio del 80 % y una recuperación de ácidos del 90%, también se estudian las diversas variables que pueden afectar a los rendimientos anteriores.

Xu et al. [13], utilizaron la DD para separar el ácido sulfúrico de una mezcla de sulfato de aluminio y sulfato de cobre. El aluminio es rechazado al 95 %.

Elmidaoui et al. [14], utilizaron la DD para separar el ácido sulfúrico del sulfato de zinc y sodio. Observaron como el flujo de ácido sulfúrico es muy superior al de los otros dos para un rango de concentraciones que va de 0.125 a 1 mol/l de las sales de sulfato.

Como se puede observar, el tratamiento de corrientes ácidas, principalmente para el ácido sulfúrico es muy común ya que ofrece buenos rendimientos, tanto en la purificación como para la economía del uso de ácidos. También ofrece la capacidad de trabajar a distintos rangos de concentraciones con distintas sales y metales en disolución, es decir, es un método muy flexible.

El método no sólo se suele utilizar para el ácido sulfúrico, sino que también se puede utilizar para el ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácidos orgánicos y bases alcalinas. [15]

3.5. Descripción del transporte de iones a través de membranas de intercambio iónico

Considerando una membrana de intercambio iónico con cargas fijas positivas, las moléculas de agua y de iones resultantes de la disociación del ácido, el transporte de cada ion puede ser descrito mediante la ecuación de Nerst-Plank (1). [16]

$$J_{iM} = [i]_M \cdot \vartheta_L - \frac{R \cdot T}{F} \cdot u_{iM} \left[\frac{d[i]_M}{dx} + [i]_M \cdot \frac{d \ln \gamma_{iM}}{dx} + z_i [i]_M \frac{F}{R \cdot T} \frac{d \varphi_M}{dx} + \frac{i_M}{R \cdot T} \left(\bar{V}_l - \frac{M_i}{M_\omega} \cdot \bar{V}_\omega \right) \cdot \frac{d P_M}{dx} \right] \quad (1)$$

Sujeto a:

- La condición de cero corrientes eléctricas:

$$\sum_i z_i \cdot J_i = 0 \quad (2)$$

- La condición de la electroneutralidad en la membrana:

$$\sum_i z_i \cdot [i]_M + c_M^+ = 0 \quad (3)$$

En donde:

$[i]$: concentración del ion ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

ϑ_L : flujo de líquido ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$).

R: constante universal de los gases ideales ($\text{m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

T: temperatura (K).

F: constante de Faraday ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

u: movilidad del ion en el campo electrito ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$).

x: distancia a lo largo de la membrana (m).

γ : actividad.

z_i : valencia del ion.

φ : potencial eléctrico (V).

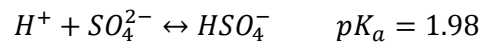
\bar{V}_l : volumen parcial molar.

P: presión (Pa).

J_i : Flujo del ión ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

c_M^+ : carga de la membrana.

Al trabajar en pHs muy ácidos, la totalidad de los distintos iones no se encontrarán libres (H^+ , SO_4^{2-} , M^{n+} , ...), si no que interaccionarán entre ellos dando lugar a otras especies (HSO_4^- , MSO_4^{n-2} , ...). Por ello, entre los distintos iones en disolución se deberán mantener las relaciones de proporcionalidad dadas por los valores de las constantes de disociación. Por ejemplo:



$$K_a = 10^{-pK_a} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} \quad (4)$$

Por último, la masa de las especies químicas se conserva en ambas celdas. Por ello, aplicando el balance de masas para tiempo 0 y tiempo t se obtiene:

$$V_I \cdot c_{i,0}^I + V_{II} \cdot c_{i,0}^{II} = V_I \cdot c_{i,t}^I + V_{II} \cdot c_{i,t}^{II} \quad (5)$$

En donde V^I y V^{II} son los volúmenes en el lado del ácido y del agua respectivamente en litros.

Con todo ello, se obtiene la teoría que modeliza el transporte de iones a través de la membrana de intercambio iónico.

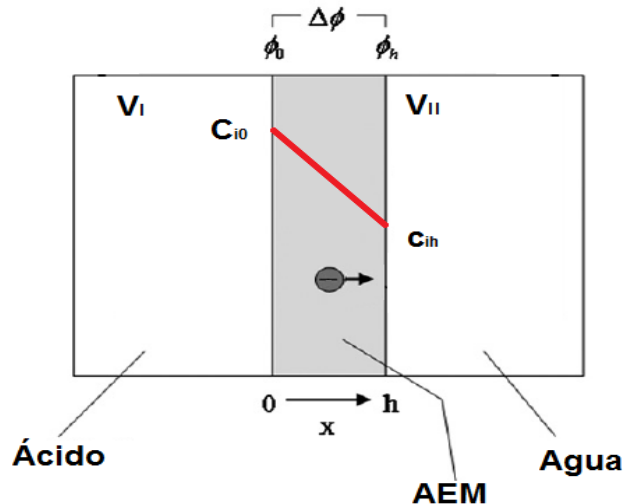


Figura 6: Esquema del funcionamiento de una celda de purificación de ácidos, con una membrana de intercambio aniónico.

Se puede observar en la figura 6 cómo decrece la concentración a través de la membrana, representada por una línea roja. Cabe remarcar que en estado estacionario (a $t \rightarrow \infty$) las concentraciones del H^+ y SO_4^{2-} se llegarán a igualar en ambas celdas, alcanzando así el equilibrio. Ambos iones permearán a través de la membrana, ya que el transporte se verá delimitado por la electroneutralidad. Esta propiedad, será la que limite el transporte de otras especies a través de la membrana que tengan una cierta capacidad de permear (por muy limitada que sea en comparación a la del ácido sulfúrico) evitando impurezas en el lado del agua. Este modelo, presenta una serie de dificultades:

- Dificultad del modelo matemático.
- Sistema de ecuaciones diferenciales parciales (1 por cada ion en disolución) relacionadas entre sí por las ecuaciones de equilibrio.
- Uso de herramientas complejas de modelización para resolver el problema.

Por ello se opta por una solución más sencilla, mediante el siguiente modelo:

$$\frac{V}{A} \frac{dc}{dt} = -P \cdot C \quad (6)$$

En donde integrando:

$$\int_{c_0}^{c_t} \frac{dc}{c} = -\frac{A}{V} \cdot P \int_0^t dt \quad (7)$$

Finalmente se obtiene:

$$\ln \frac{c_t}{c_0} = -\frac{A}{V} \cdot P \cdot t \quad (8)$$

En donde:

C_t y C_0 : son las concentraciones a tiempo t y tiempo 0 ($g \cdot l^{-1}$).

A : es el área de la membrana (m^2).

P : permeanza de la membrana al ion i ($m \cdot minutos^{-1}$).

t : tiempo (minutos).

La ecuación (8) se utilizará para el lado del ácido, y se realizará un balance de masas (4) para el lado del agua.

4. Metodología Experimental

Se han realizado dos tipos de experimentos. Los primeros en celdas con un área de la membrana de 12.7 cm^2 (figura 7), y los siguientes se han realizado mediante un sistema de purificación de ácidos de la empresa Mech-Chem Associates, Inc. Modelo AP-L05, con un área de la membranas de 929 cm^2 .

4.1. Experimentos mediante celdas de membrana plana (área activa de 12.7 cm^2)

4.1.1. Descripción del equipo

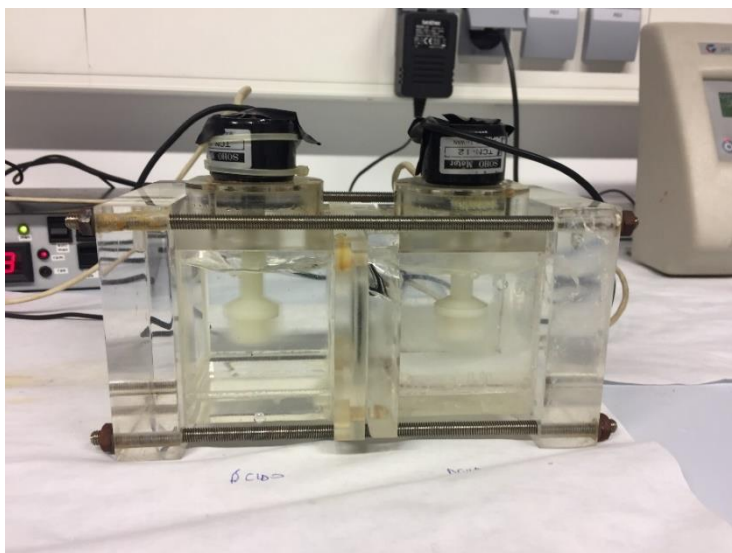


Figura 7: Celdas cargadas con: ácido en la celda izquierda y con agua en la celda de la derecha.

Las celdas de la figura 7, tienen una cavidad donde se posiciona la membrana de intercambio iónico de 12.7 cm^2 la cual separa ambos compartimentos, cuya capacidad es de 220 ml a rebose por cada celda. Estos compartimentos tienen un techo extraíble en donde se posiciona el sistema de agitación de las celdas.

Las celdas están hechas de polimetilmetacrilato (PMMA), que tiene una gran estabilidad electroquímica. Para asegurar la estanqueidad entre los dos compartimentos, se utilizan tornillos largos a los cuales se les aplica una fuerza en ambos extremos mediante las tuercas, ya que sino las celdas podrían perder fluido o este se podría transferir entre las celdas. Para asegurar que esto no va a suceder, antes de cada experimento, se añade agua destilada a cada compartimento por separado y se comprueba si hay fugas al otro compartimento o al exterior.

Para asegurar una mejor transferencia de materia entre ambos compartimentos (cosa que podría limitar el transporte de ácido sulfúrico), se emplean 2 agitadores los cuales se pueden ver en funcionamiento en la figura 7. La velocidad puede ser modificada por separado en el rango de 0 a 2000 rpm.

4.1.2. Condiciones generales de los experimentos

Todos los experimentos se han realizado con volúmenes exactos de 200 ml en cada celda, ya que con menos no se lograra un margen suficiente para la extracción de alícuotas, y a su vez se asegura que toda la membrana está sumergida en el líquido. Por otra parte, con más volumen de disolución no se puede agitar a velocidades suficientemente elevadas (de alrededor de 800-900 rpm). A lo largo de los experimentos, se extraen alícuotas de 2 ml (a intervalos de tiempos no constantes) con el objetivo de minimizar el volumen extraído y asegurar que la membrana sigue completamente cubierta por el líquido y poder comprobar los datos recibidos por el pH-metro.

Durante los experimentos, se fueron tomando en función del tiempo los valores de pH y conductividad, para comprobar en qué punto se había de terminar el experimento. Todos los experimentos se terminaron en cuanto hubo una diferencia de pH entre el lado del ácido y el del agua menor a 0.5.

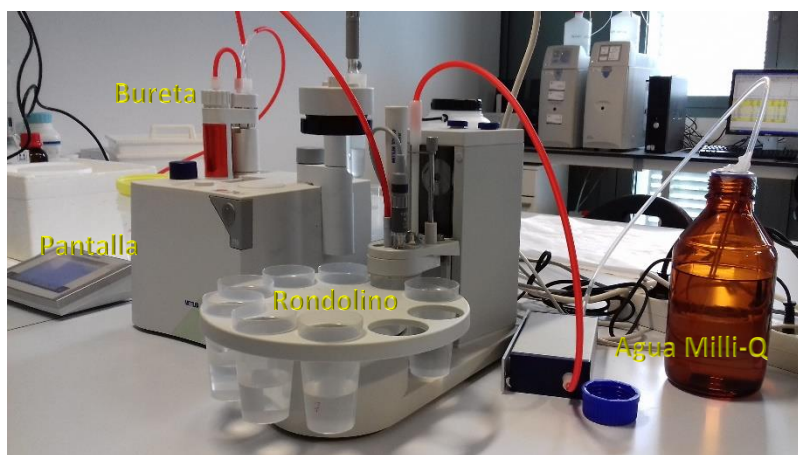


Figura 8: Valorador automático de Mettler Toledo.

Se llegaba a este punto a alrededor de 3 días, a lo largo de los cuales se medía el pH, la conductividad y se extraían las alícuotas por separado, para finalmente ser analizadas.

Al finalizar cada experimento, las muestras finales de unos 200 ml aproximadamente se almacenaban y de éstas se recogía 1 muestra de 10 ml de cada lado de la celda para realizar una valoración ácido-base con NaOH y con fenolftaleína como indicador, con tal de comprobar la concentración de ácido a cada lado de la celda. Para ello, las alícuotas y las muestras finales se analizaban en un valorador automático (Mettler Toledo Excellence Titrator T5) como el que se muestra en la figura 8, para obtener información sobre las especies presentes en cada disolución y su evolución durante los experimentos. En la figura 8, se puede apreciar un automuestreador (Rondolino) con capacidad de 9 vasos de muestras, en los cuales se introducía la disolución a analizar y se le añadía agua ultrapura (Milli-Q) hasta llegar a la marca de 40 ml del vaso, ya que así se asegura un nivel óptimo para que el pH-metro pueda

hacer las lecturas correctamente y, que a su vez, no se llegase al rebose tras el ciclo de limpieza final con agua ultrapura. En la parte superior izquierda del aparato central, se encuentra una bureta con capacidad para 10 ml. El equipo enviaba de forma automática los resultados a un ordenador, en el cual se recogía la información necesaria para el posterior análisis.

4.1.3. Planificación de los experimentos

Los experimentos fueron planificados del sistema más simple al más complejo, es decir, primero se harían experimentos con cantidades controladas de ácido sulfúrico, después se añadiría arsénico y, para finalizar, se trabajaría con las muestras reales proporcionadas por la empresa metalúrgica. Para todos los experimentos, se ha utilizado una membrana estándar de intercambio aniónico de *Fujifilm*®.

Para poder incrementar el valor estadístico de los resultados, los experimentos se realizaron por duplicado, resultando en una serie de 6 experimentos organizados en la tabla 1 por orden cronológico:

Tabla 1: Descripción de los experimentos de separación de sulfúrico por diálisis por difusión.

Número de experimento	Abreviaturas	Contenido teórico
Experimento 1 y 2	“S”	220 g/l H_2SO_4
Experimento 3 y 4	“S+As”	220 g/l H_2SO_4 y 8 g/l As (V)
Experimento 5 y 6	“Real”	Muestra real (235 g/l H_2SO_4 y 3.6 g/l As)

Los experimentos 1 y 2, se realizaron para comprobar el transporte de ácido sulfúrico a través de la membrana, asegurando que no habría rechazo por parte de la membrana y que por lo tanto ambas celdas llegarían al equilibrio.

Se eligen las concentraciones de 220 g/l H_2SO_4 y 8 g/l As (V) por que se aproximan a las concentraciones informadas por la empresa metalúrgica.

Las muestras de la industria metalúrgica, tienen otras impurezas como pueden ser las que se muestran en la tabla 2.

Tabla 2: Metales en la disolución industrial.

Pb (mg/L)	5,6
Fe mg/L)	144,3
Zn (mg/L)	579,1
Cd(mg/L)	124,3
Ni(mg/L)	7,3
As(mg/L)	4115

Cu(mg/L)	72,9
Se(μ g/L)	<lc(1000)
Hg(μ g/L)	<lc(200)

4.2. Experimentos mediante celda de diálisis por difusión a escala laboratorio (AP-L05)

4.2.1. Descripción del equipo

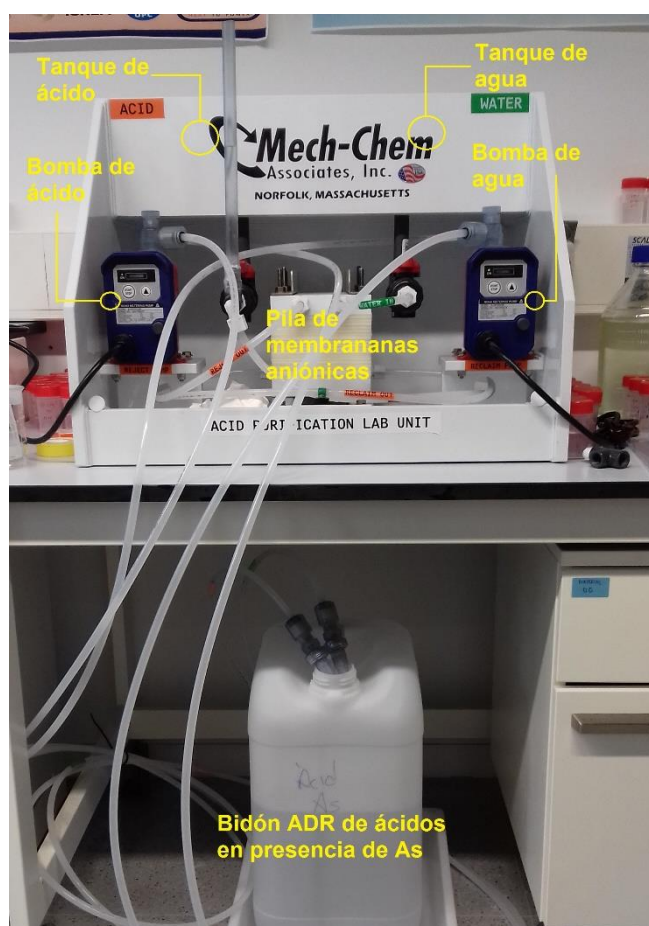


Figura 9: Purificador de ácidos AP-L05.

La celda AP-L05 (figura 9), es una unidad diseñada para procesar 2 litros de disolución de ácido por día, operando de forma continua [17] con una superficie activa de membranas de 929 cm².

La unidad, está compuesta por:

- Una pila de membranas con 10 membranas aniónicas apiladas modelo *AFX Anion Exchange membranes* de *ASTOM* con un área de 3 X 6 pulgadas (7.62 X 15.24 cm), capaces de resistir un rango de pH desde - 0.5 a 8. Las membranas están localizadas en la parte central del equipo (ver Figura 9).
- Dos tanques con capacidad máxima de 6 litros cada uno, en donde uno es para el ácido y el otro es para el agua, etiquetados con una etiqueta naranja en donde se lee *ACID* y en el otro, etiqueta verde, *WATER*.

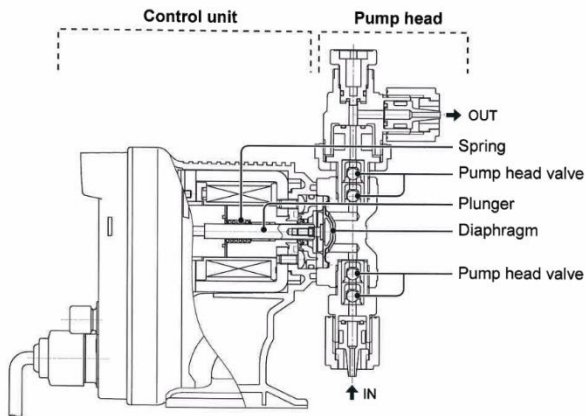


Figura 10: Esquema de las bombas de medición.

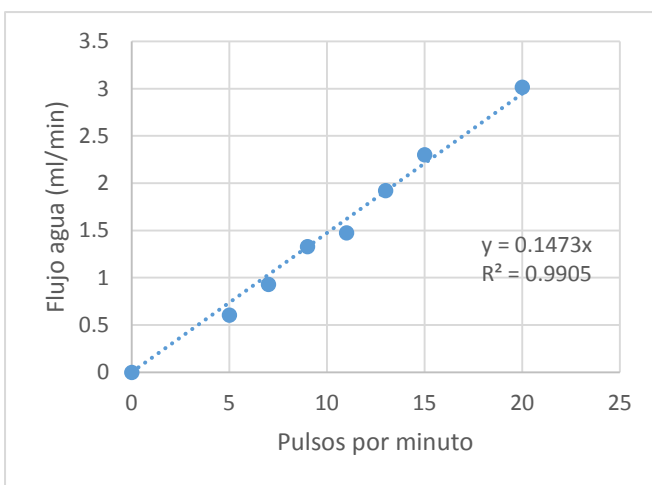


Figura 11: Flujo de agua en función de los pulsos de la bomba.

para no observar diferencias significativas en el rango de 5 a 15 pulsos por minuto (mucho más amplio del que se utilizará para los experimentos), es por ello que un gráfico es representativo del flujo en ambas bombas. En el purificador de ácidos, se ha instalado un tubo vertical colocado en frente del tanque de ácido, que era utilizado para observar la variación del nivel en ambos compartimentos, ya que al finalizar los primeros experimentos se observó una cierta disminución de volumen debido al transporte de agua del lado del ácido al del agua.

4.2.2. Condiciones generales de los experimentos

Los experimentos, se llevaban a cabo con 2 litros de ácido y de agua en sus respectivos tanques. El fabricante recomendaba una velocidad de 7 pulsos por minuto para obtener la máxima eficiencia de purificación, y por este motivo, se llevaron a cabo todos los experimentos a dicha velocidad, lo que suponía un flujo de 1.03 ml/min en ambas bombas.

- Dos bombas de medición visibles debajo de los tanques, que enviaban cantidades precisas de ácido y agua a la pila de membranas, en donde se podía recircular a los tanques de ácido y agua respectivamente, extraer fuera del sistema o hacer una purga de aire. Cabe destacar que en la figura 9, se estaba limpiando la pila de membranas y por ello hay un contenedor de ácidos, en donde las bombas están desechando los restos de ácidos siguiendo el procedimiento marcado por el proveedor del equipo.

Las bombas funcionan por pulsos, en los que se abrían y cerraban las válvulas con un pequeño pistón electromagnético que mueve un diafragma resistente a los ácidos (figura 10).

Ambas bombas impulsaban el mismo volumen, como se observa en la Figura 11.

El flujo entre ambas bombas tenía una variación suficientemente pequeña como

De los tanques se recogían alícuotas de 10 ml en las que se medía el pH al momento para comprobar el funcionamiento del experimento. De esta forma, se podía saber fácilmente cuán lejos se estaba de llegar al equilibrio.

Las muestras se analizaban en el valorador automático para conocer la concentración de ácido en cada compartimiento y conocer las trazas de metales en el lado del agua, más en concreto arsénico, ya que era la impureza mayoritaria presente en el ácido de partida.

Cuando llegó el equipo, la membrana estaba protegida por un líquido para mantenerla húmeda y que no se congelase durante el transporte, ya que si no podría resultar dañada. Por ello, se tuvo que lavar con agua destilada durante 1 semana. Aparte de este primer procedimiento, se tuvo que dejar el equipo 1 semana con ácido sulfúrico a 2 M tal y como se indica en los procedimientos dados por el fabricante para su puesta en funcionamiento.

En cuanto al mantenimiento de la membrana siempre se ha de mantener húmeda, ya que si no pierden sus propiedades, por ello cuando se terminaban los experimentos, además de lavar la membrana, se había de asegurar que hubiese siempre agua destilada en el circuito. En cuanto al proceso de limpieza constaba de tres partes. La primera era vaciar todos los fluidos que había en los tanques. La segunda parte consistía en llenar los tanques de agua destilada y hacer fluir el agua a 360 pulsos/minuto para vaciar los tubos de ácido durante 10-15 minutos. Finalmente, la tercera etapa consistía en llenar de nuevo los tanques con agua destilada y dejarlo fluir a 7 pulsos/minuto hasta que se llegase a un pH en la salida de los líquidos de alrededor de 6. Se medía el pH a la salida del tanque a lo largo de varios días (por lo general 4 días). En ocasiones, con tal de acelerar el proceso, se utilizaba agua básica para llegar antes al equilibrio (nunca superior a 8 para no dañar las membranas).

4.2.3. Planificación de los experimentos

La planificación, seguirá el mismo esquema que para los experimentos con celdas, extendiendo los ensayos a la utilización de As (III). Por ello se siguió la secuencia:

Tabla 3: Ordenación de los experimentos con la celda AP-L05.

Número de experimento	Abreviaturas	Contenido teórico
Experimento 1	"S"	220 g/l H_2SO_4
Experimento 2	"S+As(V)"	220 g/l H_2SO_4 y 8 g/l As (V)
Experimento 3 y 4	"Real 1" y "Real 2"	Muestra real (215 g/l H_2SO_4 y 10.5 g/l As)
Experimento 5	"S+As (III)"	220 g/l H_2SO_4 y 8 g/l As (III)

Gracias a la automatización del sistema de purificación de ácidos, se optó por no repetir los experimentos en los que el ácido había sido preparado en el laboratorio. Con la muestra real se repitió el experimento dos veces (experimentos Reales) con el fin de obtener la mayor información posible y contrastarla con la otra muestra.

Todas las muestras recogidas de los experimentos con disoluciones sintéticas se analizaron con el valorador automático. Las muestras finales de los experimentos realizados con el ácido proveniente de la empresa metalúrgica, además de analizarlas mediante valoraciones ácido-base, algunas fracciones fueron analizadas mediante ICP (espectroscopia de emisión atómica) para conocer la concentración de todos los iones presentes en cada una de las muestras

Cabe destacar que, en la tabla 3 los valores de las concentraciones en los experimentos con disoluciones sintéticas se tratan de valores objetivo y que, en el respectivo apartado, se darán los valores medidos. Las discrepancias entre las concentraciones sintéticas y el agua real se deben a las variabilidades que presentan los valores medidos y los indicados por la empresa.

4.3. Cálculos de parámetros e indicadores de operación experimentales

En este apartado se especifica cómo se calculan los diferentes valores experimentales utilizados en este trabajo:

- El rechazo, se calcula mediante la ecuación 9:

$$Rechazo(t) = \frac{c_i^I(t) - c_i^{II}(t)}{c_i^I(t) + c_i^{II}(t)} \quad (9)$$

En donde c^I y c^{II} son las concentraciones en el lado del ácido y del agua respectivamente en g/l o mol/l. El balance de masas no se conserva a lo largo del tiempo debido a cambios durante el proceso, y por ello se ha de calcular para cada instante de tiempo y para cada especie.

- El grado de purificación, se calcula mediante la ecuación 10:

$$Purificación(t) = \frac{\frac{\sum C_{impurezas \text{ lado ácido}}}{C_{ácido \text{ sulfúrico}} \text{ lado ácido}} \text{ a tiempo } 0 - \frac{\sum C_{impurezas \text{ lado agua}}}{C_{ácido \text{ sulfúrico}} \text{ lado agua}} \text{ a tiempo } t}{\frac{\sum C_{impurezas \text{ lado ácido}}}{C_{ácido \text{ sulfúrico}} \text{ lado ácido}} \text{ a tiempo } 0} \quad (10)$$

También se puede contemplar la purificación para cada especie si no se realiza un sumatorio de especies en la disolución.

- El grado de recuperación de ácido sulfúrico, se calcula mediante la ecuación 11:

$$Recuperación(t) = \frac{c_i^{II}(t)}{c_i^I(t) + c_i^{II}(t)} \quad (11)$$

Como en el rechazo, al no tener una conservación de la masa a lo largo del experimento, la recuperación se ha de realizar para cada instante de tiempo para conocer el valor máximo que se recupera en cada momento. También se puede utilizar el valor inicial de la concentración para observar la recuperación de ácido sulfúrico en referencia al valor inicial.



5. Resultados y discusión

5.1. Experimentos con celdas monomembrana

En los experimentos con celda, se han realizado 6 experimentos con las condiciones generales descritas anteriormente en el apartado 4.1. Los resultados resumidos se dan en la tabla 3.

Hay que destacar que se abreviarán los contenidos en las tablas a: “S” cuando solo se encuentre ácido sulfúrico en la disolución, “As+S” cuando además de ácido sulfúrico haya arsénico y “real” para las muestras industriales, tal y como se muestra en la tabla 3.

Nota (1): Concentraciones calculadas mediante el balance de masas.

Tabla 4: Tabla resumen de los experimentos realizados mediante la celda.

Contenido de la muestra	Concentración de Ácido sulfúrico (g/l)				Concentración de Arsénico (g/l)				Tiempo (h)
	Inicial		Final		Inicial		Final		
	Lado del Ac	Lado del H ₂ O	Lado del Ac	Lado del H ₂ O	Lado del Ac	Lado del H ₂ O	Lado del Ac	Lado del H ₂ O	
S	225.4	0	174.1	69.45	-	-	-	-	47.6
S	225.4	0	161.5	89.18	-	-	-	-	71.7
S+As	220	0	144.7	70.92	8.64	0	8.48	1.16	74.3
S+As	220	0	139.3	71.11	8.64	0	8.33	1.52	72.9
Real	235.5	0	160.5	75 ⁽¹⁾	3.62	0	3.23	0.39 ⁽¹⁾	81.9

De la tabla 4, hay que destacar que, la concentración del ácido sulfúrico se incrementa con el tiempo en el lado del agua y que se reduce en función de la cantidad de otras especies presentes en la disolución de ácido inicial.

Ambos fenómenos, son esperados ya que la concentración de ácido sulfúrico se va igualando hasta que el pH llega al equilibrio en ambos lados de la celda. La DD es un proceso que tiene como fuerza impulsora la difusión. La diferencia de concentraciones entre ambos lados es lo que rige el transporte de iones y, al igualarse las concentraciones en ambos lados de la celda va decreciendo su capacidad de transporte. La reducción de transporte de ácido sulfúrico cuando se encuentra con otras especies en disolución, se puede deber a que hay una competencia entre especies por permear. La membrana tendría el mismo número de poros, y las moléculas de H_2SO_4 y H_3AsO_4 estarían compitiendo entre ellas por permear.

5.1.1. Experimentos con ácido sulfúrico

La figura 12 muestra la evolución de la concentración de H^+ a lo largo del tiempo. Los puntos corresponden a datos experimentales, mientras que las líneas se obtienen a partir del modelo mencionado anteriormente (Eq. 4-7).

A lo largo de los experimentos, se fueron midiendo los valores de pH a cada lado de la celda para comprobar el comportamiento del sistema. Por ello, se comenzó trabajando primero con ácido sulfúrico a unos 225.4 g/l en el lado del ácido y agua destilada en el otro lado. Se terminan los experimentos con 174.1 y 161.5 g/l de ácido sulfúrico en el lado del ácido, 69.45 y 89.18 g/l de ácido sulfúrico en el lado del agua, en los experimentos “S”, con tiempos de 47.6 y 71.7 horas de funcionamiento, respectivamente.

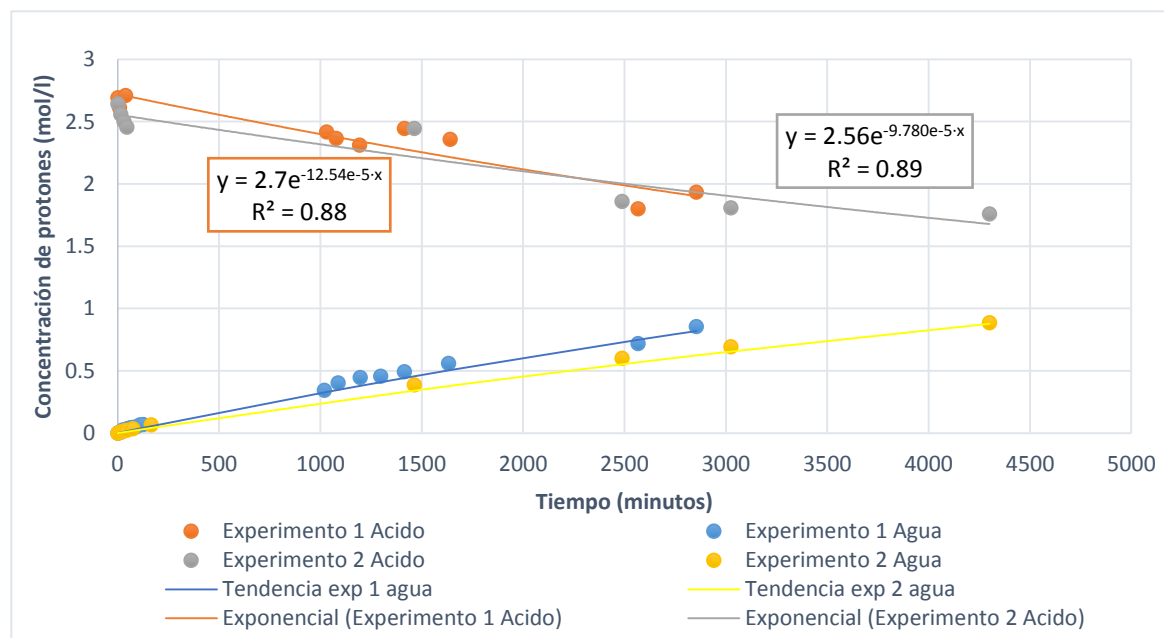


Figura 12: Evaluación de la concentración de protones en los experimentos “S”, con ácido sulfúrico. Se denota Acido o Agua en la leyenda para marcar el lado de la celda.

Tras comprobar en el experimento 1 de “S” (líneas naranja y azul en el lado del ácido y del agua, respectivamente) que no se llegaba al equilibrio rápidamente, se decidió prolongar los siguientes experimentos para acercarse al máximo al equilibrio entre ambos lados de la celda.

Para ambos experimentos, se obtuvo un buen ajuste matemático. Con ello, se ha podido determinar el valor de la permeanza de la membrana al ácido sulfúrico. En este caso, el experimento 1 de “S” daría un valor de 0.30 $\mu\text{m/s}$ y el experimento 2 de “S” un valor de 0.24 $\mu\text{m/s}$. Por lo tanto, se podría decir que la membrana presenta un valor de permeanza de 0.27 $\mu\text{m/s}$. Dicho número presenta valores similares a otros publicados en bibliografía [18-21].

5.1.2. Experimentos con ácido sulfúrico y arsénico (V)

Los siguientes experimentos, se realizaron con ácido sulfúrico y arsénico. Las condiciones iniciales de estos son de ácido sulfúrico de 220 g/l y 8.64 g/l de arsénico (V) en el lado del ácido y, en cuanto al otro lado había agua destilada. La figura 13 muestra la evolución de la concentración de H^+ a lo largo del tiempo, siguiendo la notación ya mencionada en el apartado 5.1.1. Los experimentos, finalizan respectivamente con 144.7 y 139.3 g/l de ácido sulfúrico y 8.48 y 8.33 g/l de arsénico en el lado ácido y, en el lado del agua, se finaliza con unas concentraciones de 70.92 y 71.11 g/l de ácido sulfúrico y 1.16 y 1.52 g/l de arsénico (V).

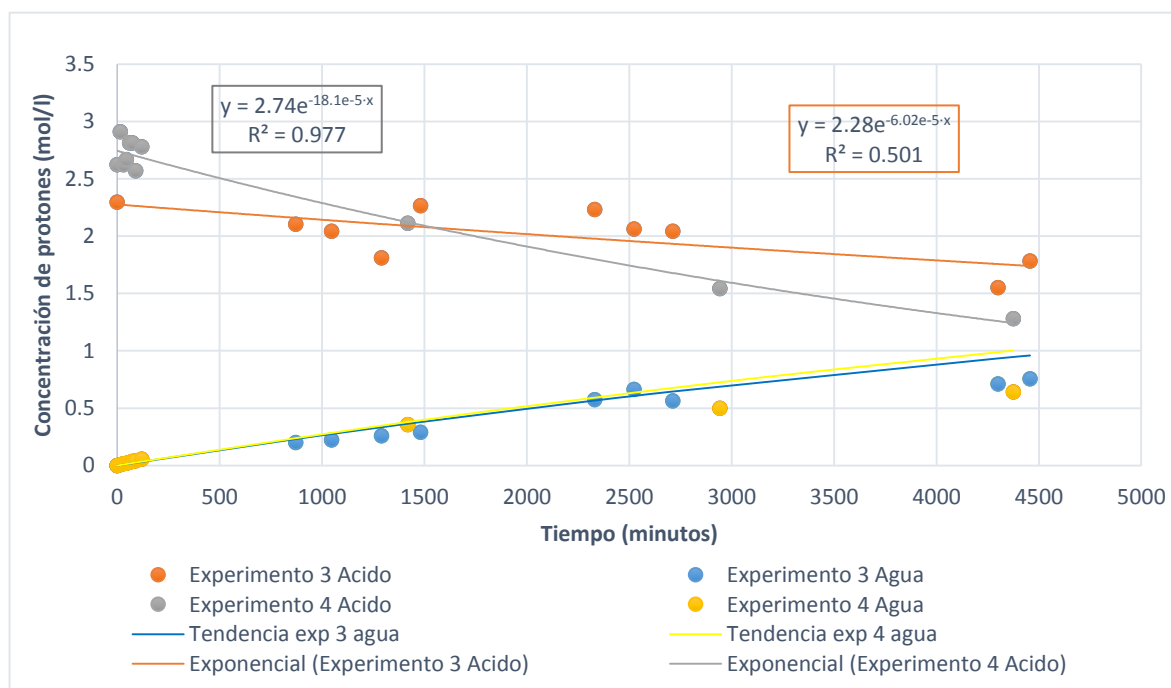


Figura 13: Comportamiento del pH de los experimentos S+As, en presencia de ácido sulfúrico y arsénico (V).

En sendos experimentos “S+As” el comportamiento del H^+ es similar al de los experimentos “S”. Los rechazos conseguidos de arsénico (V) en los experimentos “S+As” fueron del 88 y del 85 %, respectivamente, estando referidos al arsénico total que había en el lado del ácido. Ello implica que, de unas impurezas iniciales del 3.8 % se pasa a unas impurezas del 1.6 y del 2 % respectivamente, reduciendo a la mitad las impurezas presentes en el ácido. Cabe destacar que a pesar de tener un pH más cercano al equilibrio en los experimentos “S+As”, la cantidad de ácido sulfúrico que permea por la membrana en un tiempo similar es menor (alrededor del 20 %). Esto es debido a que varios protones han tenido que permear para equilibrar el arsénico, es decir que ambos iones compiten por la superficie de la membrana, lo que reduce el paso de ácido sulfúrico para incrementar el de arsénico (V) (parte del arsénico estaba formando una capa de gel dificultando el transporte del ácido sulfúrico siguiendo la teoría descrita en este trabajo en el apartado 3.2).

En este caso, para el primer experimento de “S+As” se ha obtenido un valor de $0.15 \mu\text{m/s}$, muy inferior al del apartado anterior ($0.27 \mu\text{m/s}$). Dichos valores están en concordancia con la explicación anterior.

En este apartado, debido a un error experimental, la concentración inicial en el lado del ácido del experimento 4 ha sido más grande al del experimento 3 (3 M frente a 2.4 M). Al resolver el sistema de ecuaciones, se ha visto que la permeanza era mayor ($0.44 \mu\text{m/s}$). La diferencia entre los valores de los dos experimentos se podría justificar de acuerdo a la diferencia de concentraciones en el lado del ácido. La permeanza al ion engloba distintas propiedades de la membrana, como pueden ser el espesor de esta y el coeficiente de difusión del ion dentro de la membrana. Dicho coeficiente depende de la concentración del ion [22], por lo que la diferencia entre las permeanzas se podría deber a esto. Por ello, en posteriores trabajos se podría evaluar cómo afecta la concentración de H_2SO_4 inicial en el proceso de separación.

5.1.3. Purificación de ácido sulfúrico industrial

Una vez realizados los experimentos con disoluciones preparadas en el laboratorio con concentraciones conocidas, es cuando comienzan los experimentos con las muestras proporcionadas por una industria metalúrgica. Desafortunadamente, el primer experimento real (enumerado como Real 1), justo un día después de haber comenzado a funcionar, comenzaron a verse pérdidas de ácido, dejando parte de la membrana al descubierto y como, consecuencia, se decidió no tener en cuenta los datos proporcionados para las conclusiones. A pesar de ello, se ha incorporado en la figura 14 los datos que se recogieron del experimento Real 1.

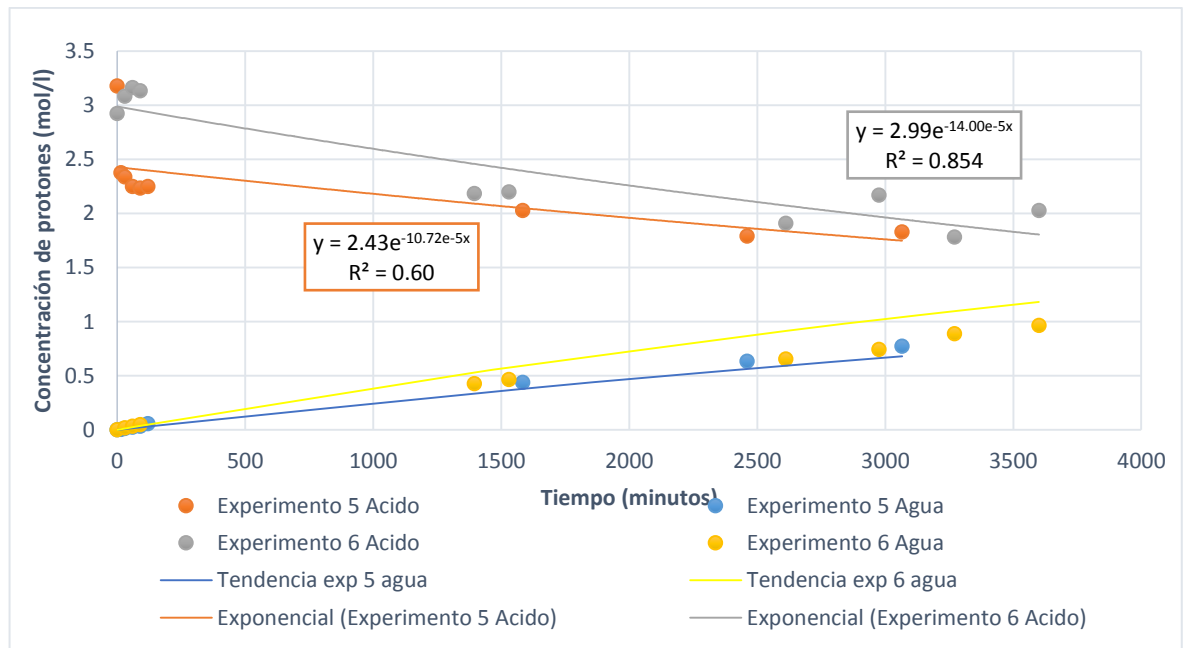


Figura 14: Evolución de la concentración de protones a ambos lados de la celda. Experimentos reales, con la muestra proporcionada por la industria metalúrgica.

El segundo experimento real ha considerado como una muestra válida y representativa del funcionamiento de la membrana aniónica con los residuos industriales generados por una industria metalúrgica. La concentración de H^+ se ha comportado el como en los experimentos de S+As, como era de esperar ya que las especies mayoritarias de la muestra son ácido sulfúrico y arsénico.

5.1.4. Evaluación del transporte de contaminantes minoritarios en ensayos con muestras industriales

Mediante ICP se analizaron los siguientes componentes: azufre, arsénico total, zinc, hierro, cadmio, cobre, níquel + calcio (ya que había interferencias de Ca con el Ni) y plomo. Los resultados provenientes del laboratorio se muestran en diferentes diagramas:

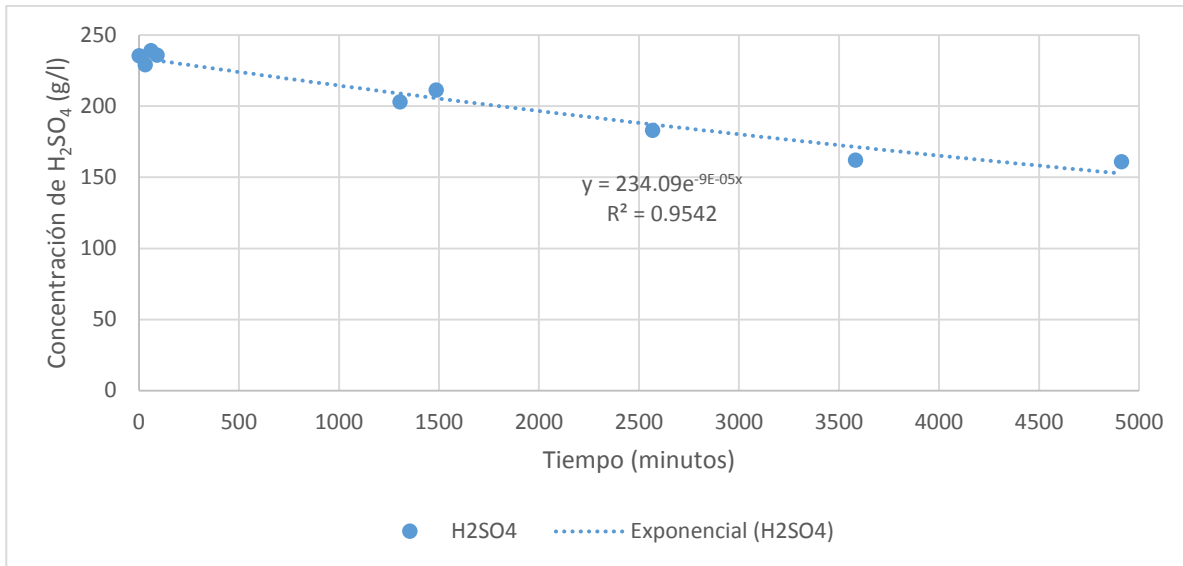


Figura 15: Evolución de la concentración de ácido sulfúrico en el segundo experimento real analizado mediante ICP.

El resultado no dista del obtenido por la medida del pH y sigue el mismo comportamiento que en la figura 15, por lo tanto, las mediciones de pH a lo largo del real 2 son correctas. Se pasa de una concentración de ácido sulfúrico inicial de 235.5 g/l y se llega a una concentración final de 160.9 g/l en 4914 minutos (81.9 horas).

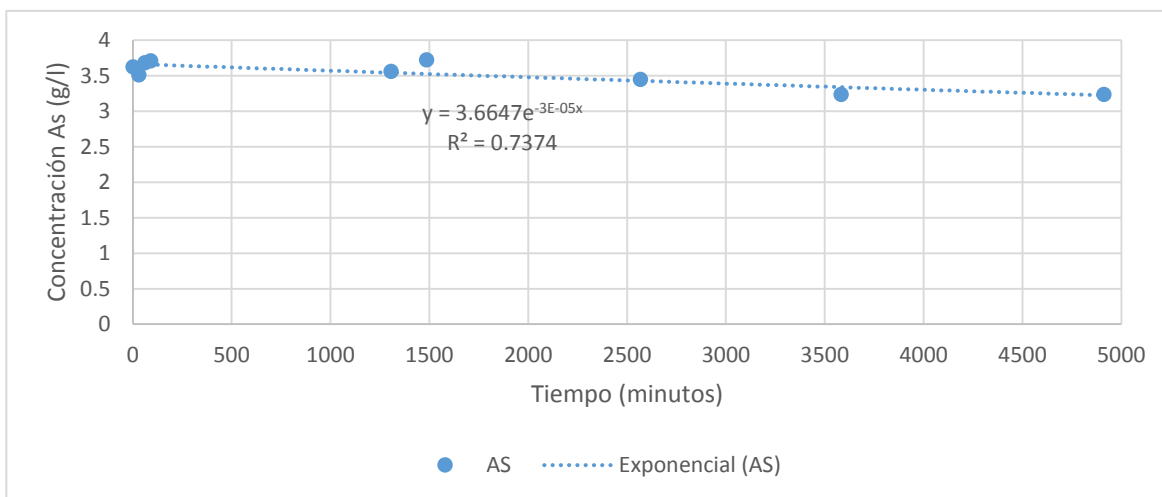


Figura 16: Evolución de la concentración de arsénico en el experimento real 2 analizado mediante ICP.

En cuanto al arsénico, que es el principal contaminante presente en el ácido sulfúrico residual, tiene unas concentraciones iniciales y finales de 3.62 y 3.23 g/l, respectivamente. Estas concentraciones, implican un rechazo de arsénico del 89 %, en línea con los experimentos sintéticos con arsénico. Con ello se puede deducir que el rechazo de arsénico estará rondando entre el 85 y el 90 % en el peor y en

el mejor de los casos respectivamente, es decir en los días en que la concentración de arsénico sea tan elevada como en los experimentos “S+As”, presentados en la figura 16.

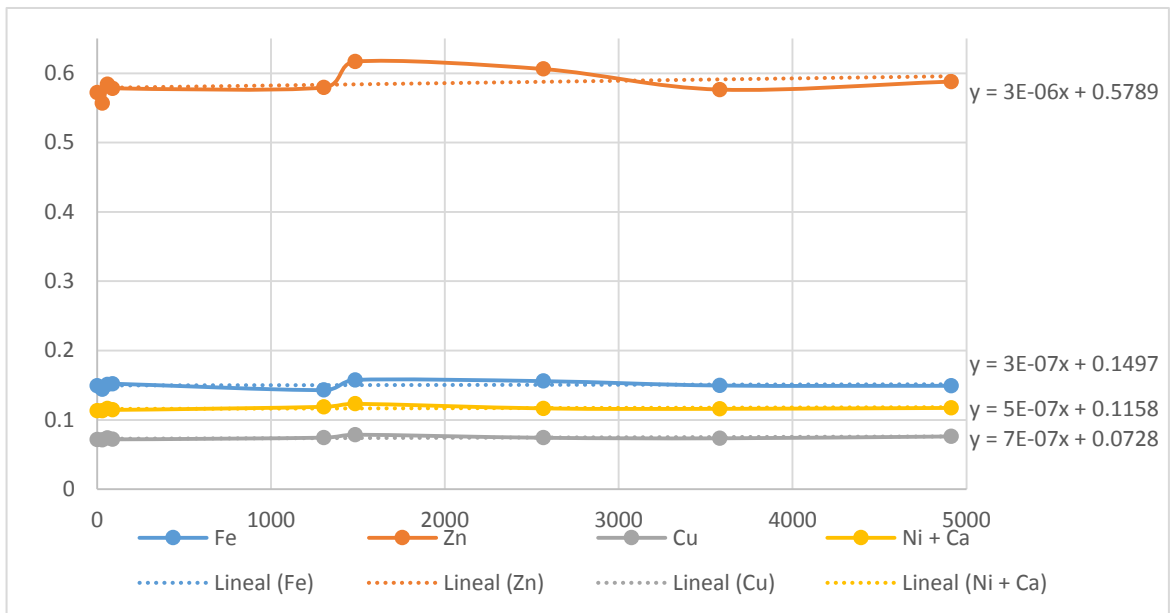


Figura 17: Concentración de Hierro, zinc, cobre cadmio + calcio el experimento real 2 analizado mediante ICP en función del tiempo experimental.

Como se puede observar en el la figura 17, todos los elementos presentes permanecen en una concentración casi constante y se van concentrando a una velocidad muy pequeña. Las membranas de intercambio aniónico presentan cargas positivas, que favorecen el transporte de aniones (SO_4^{2-}/HSO_4^-), e impiden el transporte de cationes, tal y como se puede observar en las gráficas, en donde la concentración de metales apenas varía.

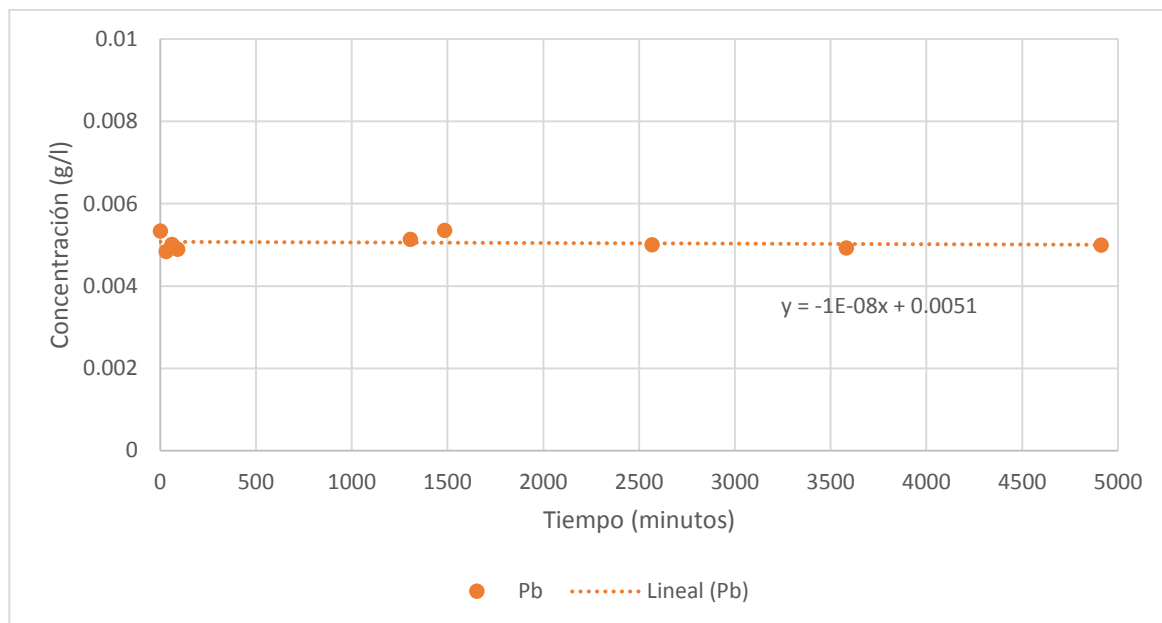


Figura 18: Concentración de Níquel y plomo experimento real 2 analizado mediante ICP en función del tiempo experimental.

Como se puede observar en el diagrama 18, la concentración es constante, en el caso del níquel se concentra ligeramente, ello implica que también es rechazado por la membrana.

Los datos iniciales y finales de los metales pesados y el calcio se presentan en la tabla 5, en donde se puede observar que para la mayoría de los componentes su concentración es constante y, en algún caso su concentración aumenta ligeramente. De la información que se desprende entre los gráficos del segundo experimento real la tabla 5, se puede concluir que no ha habido una permeación de metales del lado ácido al lado del agua y, por lo tanto, los metales han sido rechazados por la membrana.

Tabla 5: Concentraciones iniciales y finales en mg/l (ppm) de iones presentes en la disolución real.

Concentraciones en ppm	Iniciales	Finales
Zinc	572	588
Hierro	149	149
Níquel y Calcio	113	117
Cobre	71.4	76.1
Níquel	7.31	8.15
Plomo	5.33	4.99

Los resultados obtenidos de la modelización están en concordancia con la carga de la membrana. Se favorece el transporte de aniones (en este caso del $\text{SO}_4^{2-}/\text{HSO}_4^-$), mientras que el de los metales se impide. Esto se observa en las diferencias entre valores de permeanza, por ejemplo, para el H_2SO_4 es de $0.22 \mu\text{m/s}$ y, para los metales se encuentra entre $0.022 \mu\text{m/s}$ para el Cu y, 0.005 para el Fe. En cambio, dado que el As(V) estaría en forma neutra como (H_3AsO_4) este no se vería afectado por los campos eléctricos de la membrana y permearían fácilmente por difusión a través de los poros de la membrana, en cuanto al As(III) en forma de H_2AsO_2^+ al pH en que se trabaja inicialmente, será rechazado pero la especie irá convirtiendo a H_3AsO_3 a medida que el pH se vaya incrementando por lo que tendrá la misma facilidad a pasar que el H_3AsO_4 . En cuanto al comportamiento de las especies metálicas, se describirá en el apartado siguiente.

Tabla 6: Permeanzas de la membrana a los iones, P_i ($\mu\text{m/s}$)

H_2SO_4	As	Zn	Fe	Cd	Cu	Ni	Pb
0.220	0.073	0.015	0.005	0.009	0.022	0.049	0.007

5.1.5. Evaluación de la purificación de sulfúrico en celdas monomembrana

La cantidad de arsénico presente en la muestra real resultó ser inferior a la reportada en corrientes de proceso de la industria y además, contenía un elevado número de metales que serían fácilmente rechazados por la membrana de intercambio aniónico, ya que muchos de ellos estaba en un estado de oxidación con 2 cargas positivas dado que el efecto de exclusión de Donnan se separan a razón de la cantidad de cargas y signo de los iones, ello ha hecho que los metales se puedan separar de una forma más eficiente que en el caso de arsénico que o no tenía carga (arsénico (V)), o poseía una carga positiva (arsénico (III)). Durante cierta parte del experimento el arsénico (III) poseía una carga positiva, pero a medida que se incrementaba el pH el arsénico (III) iba perdiendo su carga hasta finalizar en casi su totalidad sin cargas.

En cuanto a los complejos formados por el ácido sulfúrico con los metales en disolución, estos quedan con su catión en la región exterior de la capa dieléctrica (exterior a la membrana exactamente sobre la superficie) mientras que los iones sulfuro proceden al interior en donde se concentran y crean una región electronegativa, esta región atrapa a los aniones de sulfuro y ralentiza el proceso de separación, ello es debido a que las cargas positivas acumuladas sobre la superficie tendrán una fuerza de atracción eléctrica que contrarrestará parte de la fuerza de difusión. Es por lo anteriormente descrito, por lo que la concentración de otras especies además de competir por la superficie libre, estas contribuirán con sus cargas positivas a empeorar el transporte a mayor número de cargas positivas. El rechazo de arsénico fue de aproximadamente del 90 % y el ácido sulfúrico recuperado fue del 50 % sobre el total inicial en el lado del ácido.

Teniendo en consideración la simplicidad del proceso y de las limitaciones físicas de la celda y de la superficie de membrana utilizada (relativamente baja), se puede considerar un buen valor inicial en cuanto a las eficiencias en el rechazo de impurezas y la recuperación de ácido sulfúrico. *Wei et al.* [1], reportaron valores de recuperación de ácido del 86 %; y *Jeong et al.* [2], valores del 90 %. Los experimentos que se han llevado a cabo en este trabajo tenían un rendimiento máximo de un 50 % en cuanto a la recuperación de ácido sulfúrico, ya que es el máximo permitido por el equilibrio entre ambos lados de la celda, solo en el mejor de los escenarios posibles. La principal diferencia radica en los equipos utilizados en los estudios referenciados como [1] y [2], ya que se emplea una celda experimental donde era posible la recirculación y el área de membrana era mayor. En esta parte del trabajo, se ha trabajado con una membrana y, con tal de mejorar la eficiencia y escalar los experimentos, se utilizará el sistema de purificación AP-L05 de Mech-Chem descrito en el apartado 4.2.1, ya que este equipo permite trabajar con mayores volúmenes (2L frente a 200 mL) y, con un mayor número de membranas (8 frente a 1) de mayor área.

5.2. Experimentos con una celda con superficie de membrana de 929 cm²

En la tabla 6, se resaltan los resultados iniciales y finales de todos los experimentos llevados a cabo, siguiendo la planificación de los experimentos ya detallada en el apartado 4.2.3. No se ha podido aplicar el modelo matemático descrito mediante la ecuación (8), ya que no se obtenían buenos ajustes debido al tiempo que tardaba el purificador de ácidos en iniciar el transporte, esto se debe a que inicialmente en el stack había agua destilada que se tenía que desplazar para iniciar el transporte.

Tabla 7: Tabla resumen de los experimentos realizados mediante el purificador de ácidos AP-L05

Contenido de la muestra	Concentración de Ácido sulfúrico (g/l)				Concentración de Arsénico (g/l)				Tiempo (h)
	Inicial		Final		Inicial		Final		
	Lado del Ac	Lado del H ₂ O	Lado del Ac	Lado del H ₂ O	Lado del Ac	Lado del H ₂ O	Lado del Ac	Lado del H ₂ O	
S	226	0	97.51	95.78	-	-	-	-	55.0
S+As(V)	221.7	0	85.13	81.16	9.67	0	4.20	3.03	48.3
S+As(III)	212.4	0	98.9	93.3	9.42	0	5.27	3.67	45.4
Real (1)	215.6	0	148.9*	66.7	3.44	0	3.44*	0.76	49.8
Real (2)	215.6	0	87.7	86.0	3.44	0	1.66	1.14	47.3

Nota *: Se han calculado los valores mediante el balance de masas.

5.2.1. Experimento con ácido sulfúrico

La figura 19 muestra la evolución de la concentración de H_2SO_4 a lo largo del tiempo.

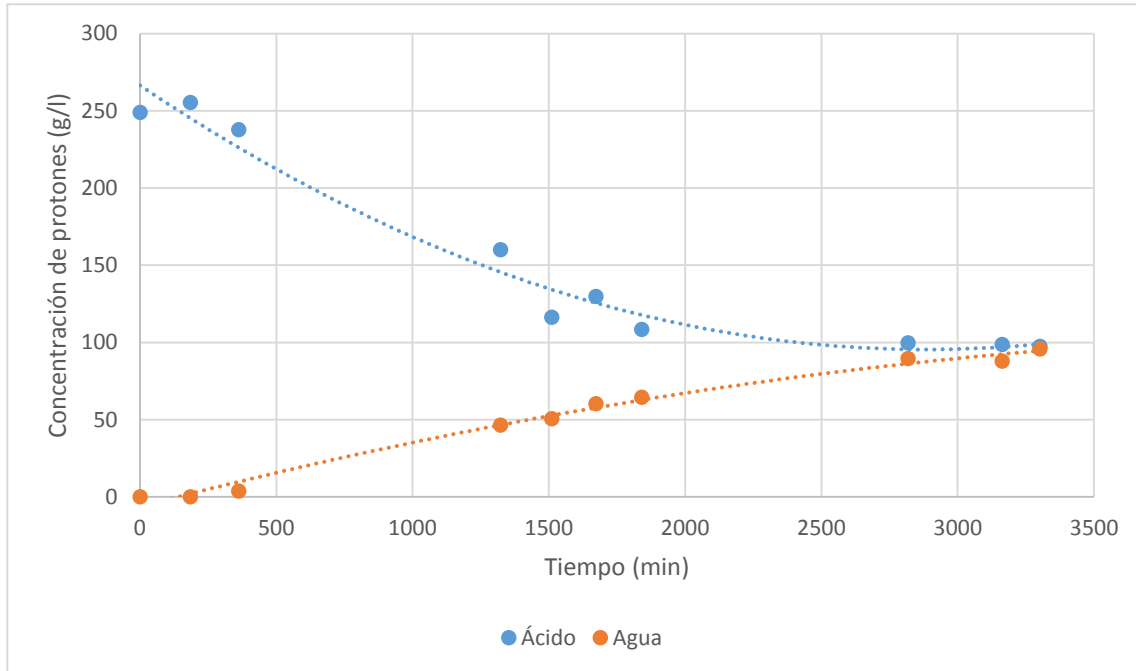


Figura 19: Evolución de la concentración de H_2SO_4 durante el experimento realizado mediante el purificador de ácidos con ácido sulfúrico.

Con una concentración inicial de 226 g/l de sulfúrico en el lado del ácido, el experimento se termina con una concentración de 97.51 y 95.78 g/l de H_2SO_4 en el lado ácido y del agua, respectivamente. Como se puede observar en el figura 19, el experimento ya había llegado a un punto en donde la diferencia de pH era inferior a 0.5 (criterio de finalización del experimento), pero se decidió tenerlo funcionando más tiempo, y por ello, se llegó a un punto en el que ambos lados tenían casi la misma concentración de ácido sulfúrico. La diferencia entre ambos compartimentos es de 1.73 g/l de ácido sulfúrico, la cual es muy pequeña, por lo que se puede considerar que estaban en equilibrio para la finalización del experimento. Se ha podido comprobar que, en las primeras horas del experimento, éste necesita un tiempo para iniciarse, debido a que las membranas originalmente están en contacto con agua destilada (el espacio entre membranas es de 4 mm). Esto implica una dilución que se sucede en la pila de membranas por parte del ácido entrante.

5.2.2. Experimento con ácido sulfúrico y arsénico (V)

Tras el experimento con ácido sulfúrico, se añade arsénico (V) y para el siguiente experimento, se parte de unas concentraciones iniciales de 221.7 y 9.67 g/l de ácido sulfúrico y arsénico (V), respectivamente. El experimento tendrá una duración menor, ya que se comprobó previamente con los experimentos de celda, que se llegaba al equilibrio mucho antes de la finalización del experimento con ácido sulfúrico. Las figuras 20 y 21 muestran la evolución de la concentración de H_2SO_4 y As(V) a lo largo del tiempo, respectivamente.

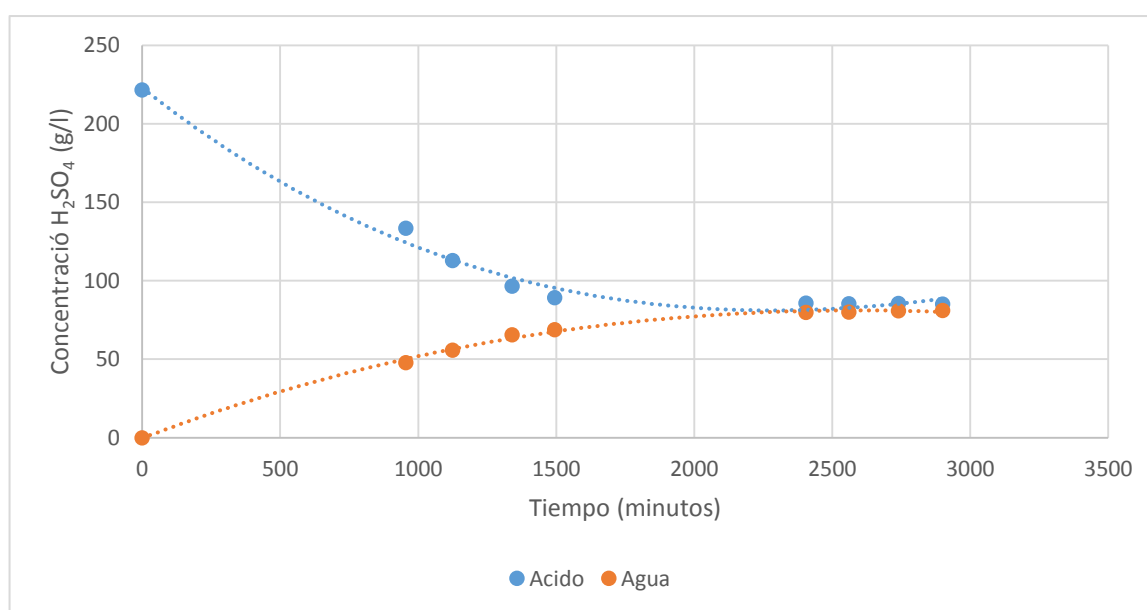


Figura 20: Evolución de la concentración de ácido sulfúrico en el experimento "S+As (V)" mediante el purificador de ácidos.

Se puede observar en la figura 20 que el ácido sulfúrico, llega al equilibrio aproximadamente a la misma velocidad, en algo más de 2500 minutos (48 horas), que en el experimento con ácido sulfúrico (figura 19) (ya que se utilizó un volumen menor de reactivos (1.5 l en vez de 2 l)), con unas concentraciones de sulfúrico de 85.13 y 81.16 g/l en el lado del ácido y del agua respectivamente. Se puede comprobar que el comportamiento es el mismo a pesar de la introducción del arsénico (V).

Con este quipo no se espera obtener un rechazo total del arsénico (V), ya que tiene un comportamiento de especie neutra (H_3AsO_4) en el rango de pH al que se trabajaba, ello implica que no es afectado por las cargas de la membrana y puede permear la membrana mediante difusión. Para ver cómo se comporta, se ha realizado la figura 21 en donde se muestra la concentración de esta especie en función del tiempo.

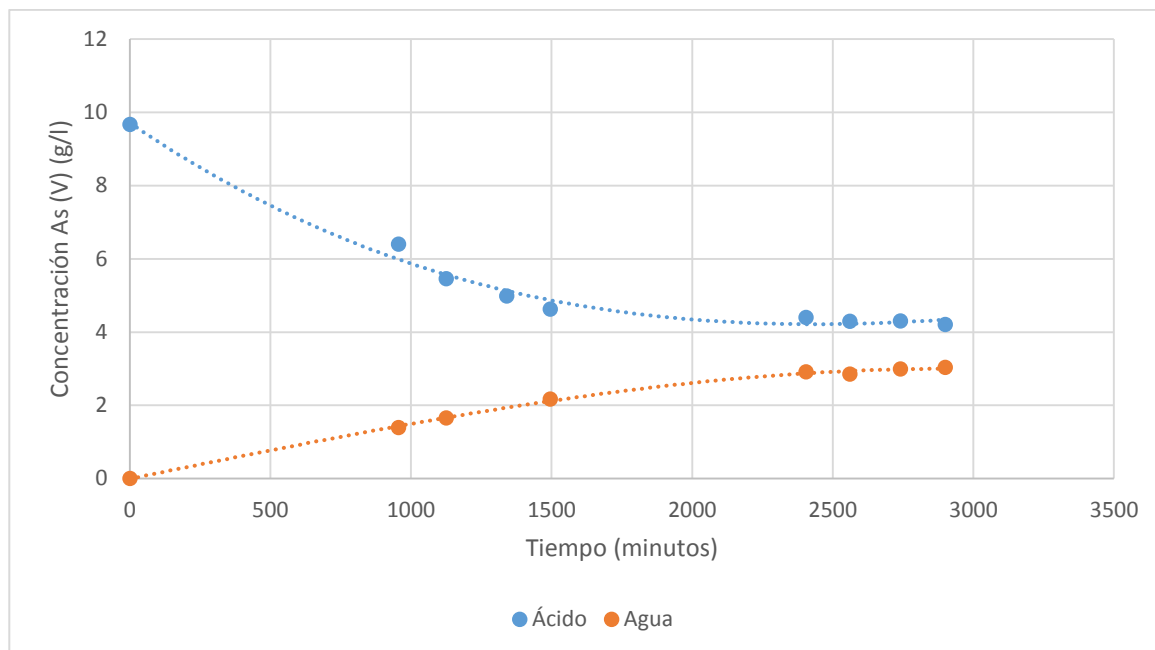


Figura 21: Evolución de la concentración de As (V) en el experimento “S+As (V)” mediante el purificador de ácidos.

Se puede observar que en los primeros 1000 minutos (16.6 horas), en el lado del agua la concentración no se eleva mucho (1.39 g/l As (V)) con respecto a la inicial en el lado del ácido, mientras que la concentración de ácido sulfúrico en este punto en el lado del agua es de (47.8 g/l) (ver figura 20). Por ello si se parase el experimento en este punto la concentración de arsénico (V) en este punto sería 7 veces menor, mientras que la de ácido sulfúrico 4.7 veces menor, con lo que se habría ganado mucho en términos relativos de la pureza del ácido sulfúrico, pero con grandes pérdidas de la concentración de soluto. En el lado del agua por el contrario, si se deja funcionar hasta el equilibrio, este se equilibra y la concentración de ácido es 2.7 veces menor mientras que la del arsénico es 3.2 veces menor, por lo que la pureza no mejora mucho en términos relativos a la cantidad de ácido sulfúrico purificado. Para ello, habrá que buscar un término medio por tal de tratar de optimizar la pureza y las pérdidas de ácido sulfúrico en futuros experimentos. Las membranas, tienen una capacidad de rechazo del 43 % de arsénico (V) al finalizar el experimento a los 2900 minutos (48.3 horas).

5.2.3. Experimento con ácido sulfúrico y arsénico (III)

En este experimento, el lado ácido está compuesto por 212.4 g/l de ácido sulfúrico y 9.42 g/l de arsénico (III), en donde se vuelve a tener un volumen de 1.5 l de ácido y de agua destilada en sus respectivos tanques.

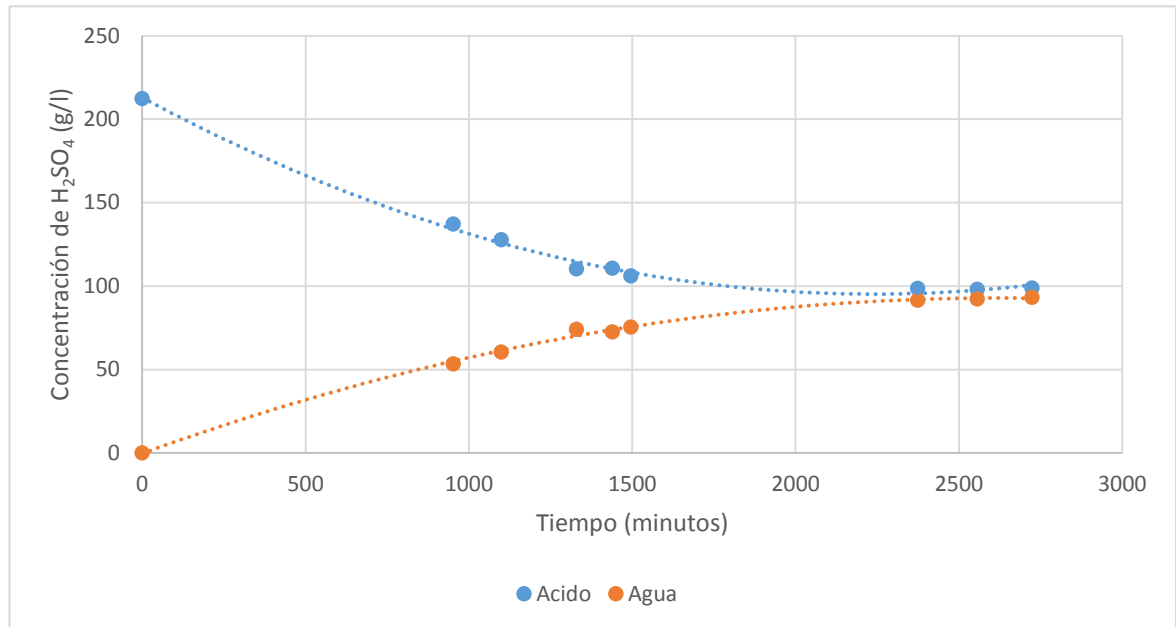


Figura 22: Evolución de la concentración de ácido sulfúrico en el experimento "S+As (V)" mediante el purificador de ácidos.

Al finalizar el experimento, las concentraciones en el lado del ácido y del agua son 98.9 y 93.3 g/l de sulfúrico, respectivamente, por lo que ha mejorado el transporte comparado con el experimento con arsénico (V), con una diferencia de 12 g/l en la concentración de ácido sulfúrico a tiempo de 2724 minutos (45.4 horas).

En el caso del arsénico (III), si se trabaja a pH inferiores a -0.2, este está presente en una forma catiónica (H_2AsO_2^+), por lo que podría ser útil para rechazarlo.

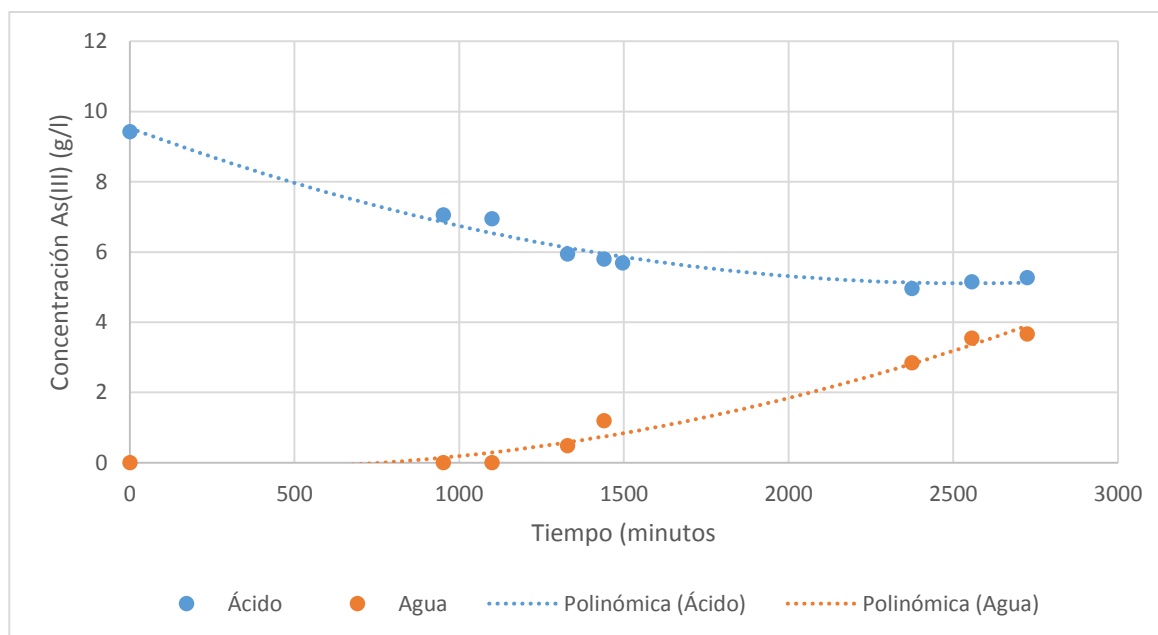


Figura 23: Evolución de la concentración de As (III) en el experimento "S+As (V)" mediante el purificador de ácidos.

En cuanto al arsénico (III) tiene un retraso en iniciar el transporte a través de la membrana con respecto al ácido sulfúrico debido a su forma protonada, que se rechaza mientras el pH seguía siendo negativo (hasta -0.1) y se observa un rechazo de 56 %, que es superior al anterior experimento (con As(V)) de 43 % a tiempo de 2724 minutos (45.4 horas).

Al final del experimento, se puede observar que el transporte de arsénico (III) ha llegado a un estado casi estacionario ya que los dos últimos puntos casi no difieren, por lo que indica que el gradiente de concentraciones es pequeño en la membrana y por ello, ambos fluidos, terminarán con concentraciones distintas de arsénico (III) (exceptuando a tiempo infinito que se equilibrarían según la teoría), exactamente como sucedía con el arsénico (V), con una ligera diferencia en las concentraciones, debido a la especiación del arsénico.

Con ello, se han concluido los experimentos realizados con disoluciones ácidas sintéticas con el fin de comprobar bajo condiciones de concentraciones controladas, el funcionamiento de las membranas del purificador de ácidos AP-L05. Con toda la información recogida, se pasará a analizar los dos experimentos realizados con las muestras procedentes de la industria metalúrgica.

5.2.4. Purificación de disoluciones de ácido industrial

En este experimento se analizó el comportamiento del lado del agua (ya que en el anterior experimento analizado por ICP se analizó el lado del ácido), para comprobar como permean las diferentes especies a través de la membrana, con una concentración inicial de 215.6 g/l de ácido sulfúrico y 3.44 g/l de arsénico. Las figuras 24 a 28 recogen la evolución de la concentración de las especies en el lado del agua a lo largo del tiempo.

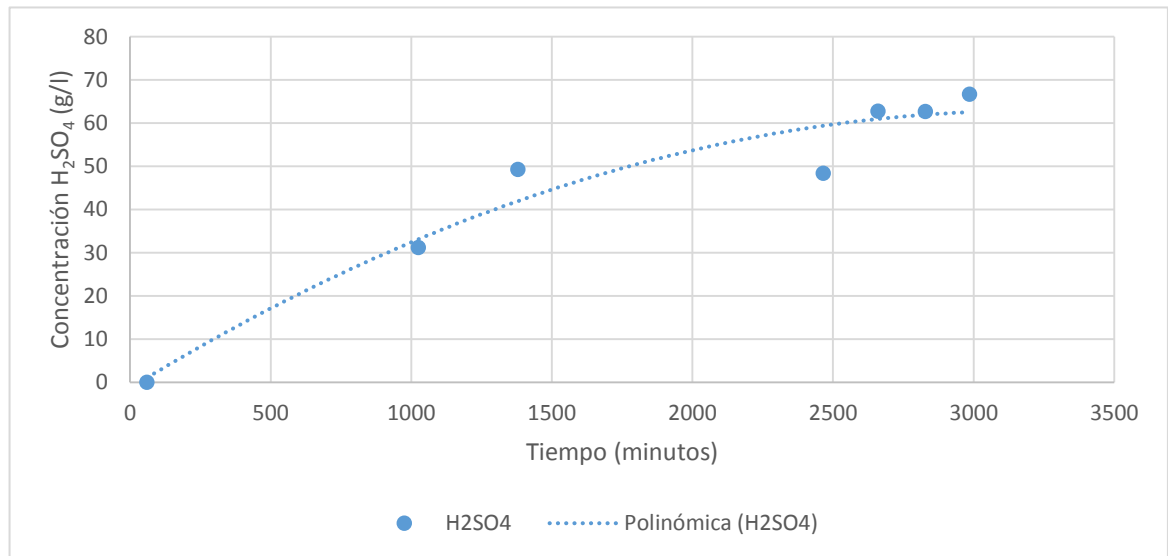


Figura 24: Primer experimento real mediante el purificador de ácidos, en donde se muestra la concentración de ácido sulfúrico en función del tiempo.

Cabe destacar que este es el experimento en el que más baja ha dado la concentración de ácido sulfúrico en el lado del agua de todos. De igual manera, permitirá conocer qué elementos permean. El experimento termina con una concentración de ácido sulfúrico en el lado del agua de 66.7 g/l y con 0.762 de arsénico a tiempo 2985 minutos (50 horas).

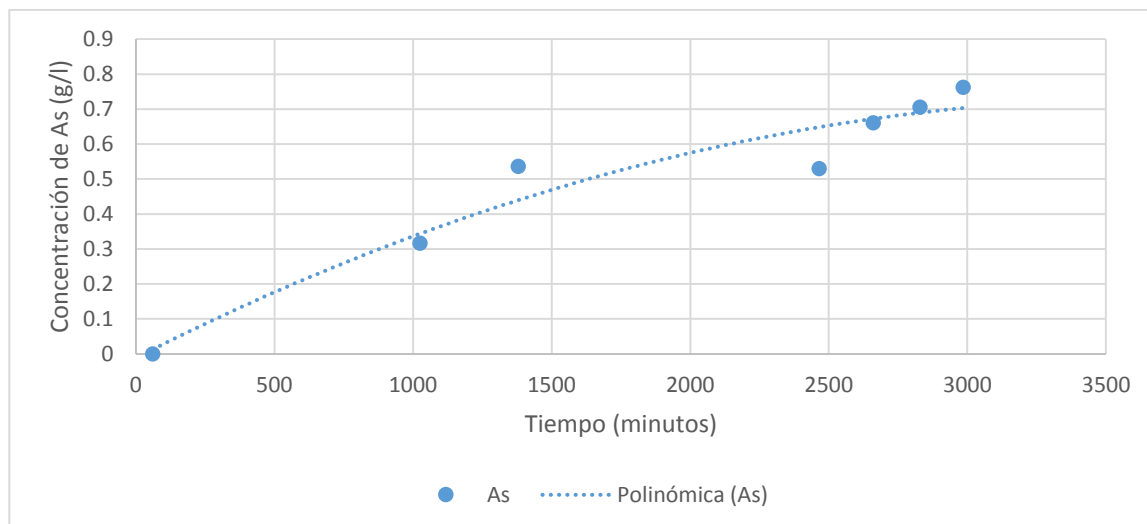


Figura 25: Primer experimento real mediante el purificador de ácidos, en donde se muestra la concentración de As en función del tiempo.

El arsénico (Figura 25) presenta un comportamiento similar al del ácido sulfúrico. Cabe destacar que tiene una aceleración en el paso de arsénico al lado del agua al final del experimento, esto es debido al pH, ya que este al elevarse permite que permee más arsénico (III) de la disolución original.

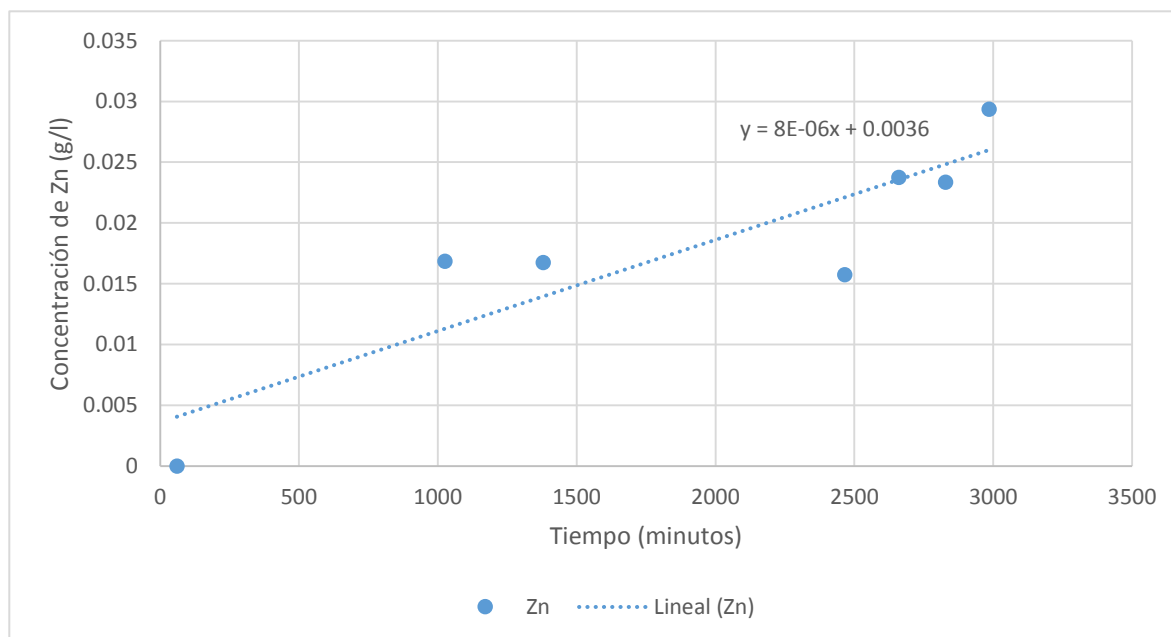


Figura 26: Primer experimento real mediante el purificador de ácidos, en donde se muestra la concentración de Zn en función del tiempo.

En el caso del zinc (Figura 27), se puede llegar a observar que, a pesar de tener un carácter muy electropositivo, cierta cantidad (valor) ha logrado permear a través de la membrana.

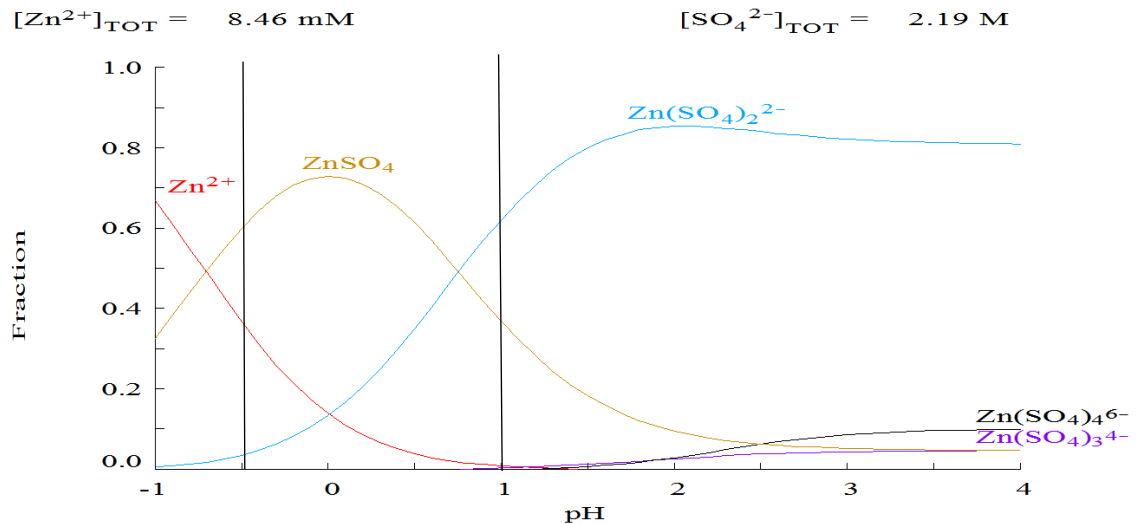


Figura 27: Especiación del Zn en la disolución de ácido sulfúrico.

Cabe destacar que el zinc ha tenido el mismo comportamiento que el ácido sulfúrico y el arsénico, pero a menor escala. Como se puede observar en el diagrama de especiación del zinc (figura 27), parte del metal está en disolución en forma con cargas negativas a pH de entre -0.5 y 1 (aproximadamente el rango de trabajo). Es por ello por lo que ha logrado en cierta medida permear.

En la siguiente figura, se mostrarán todos los metales restantes que han permeado con una concentración similar entre sí.

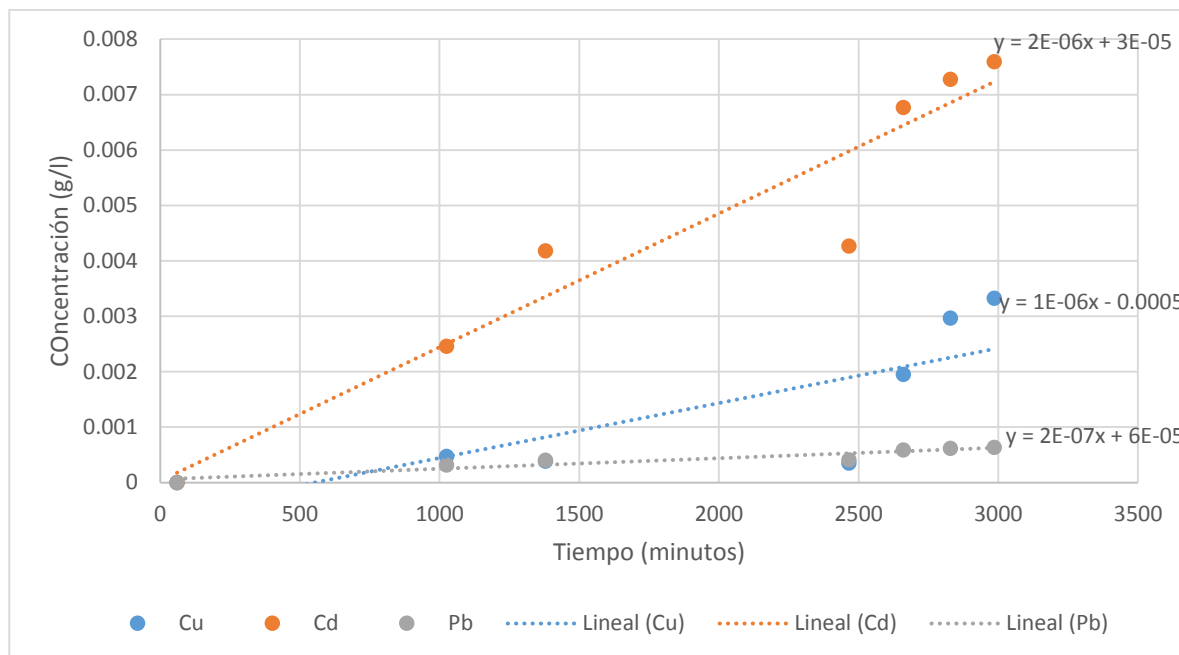


Figura 28: Primer experimento real mediante el purificador de ácidos. En donde se muestra la concentración de Cd, Cu, Pb en función del tiempo.

Se puede observar cómo se incrementan las concentraciones de los metales de la figura 28, aunque en cantidades muy pequeñas, por lo que son irrelevantes en cuanto a ser presentados como contaminantes del ácido para el proceso metalúrgico de la empresa que ha provisto del agua industrial, para su reutilización.

En cuanto al experimento que se está tratando, parece haber sido significativo para observar como los resultados pueden variar entre las distintas muestras provenientes de la empresa metalúrgica, esta es una cuestión con la que se tendrá que profundizar en posteriores trabajos, para tenerla en cuenta si se quiere medir la eficiencia global del proceso.

En la repetición del experimento real, se comenzó con unas concentraciones de ácido sulfúrico y arsénico de 215.6 y 3.43 g/l, respectivamente en el lado ácido.

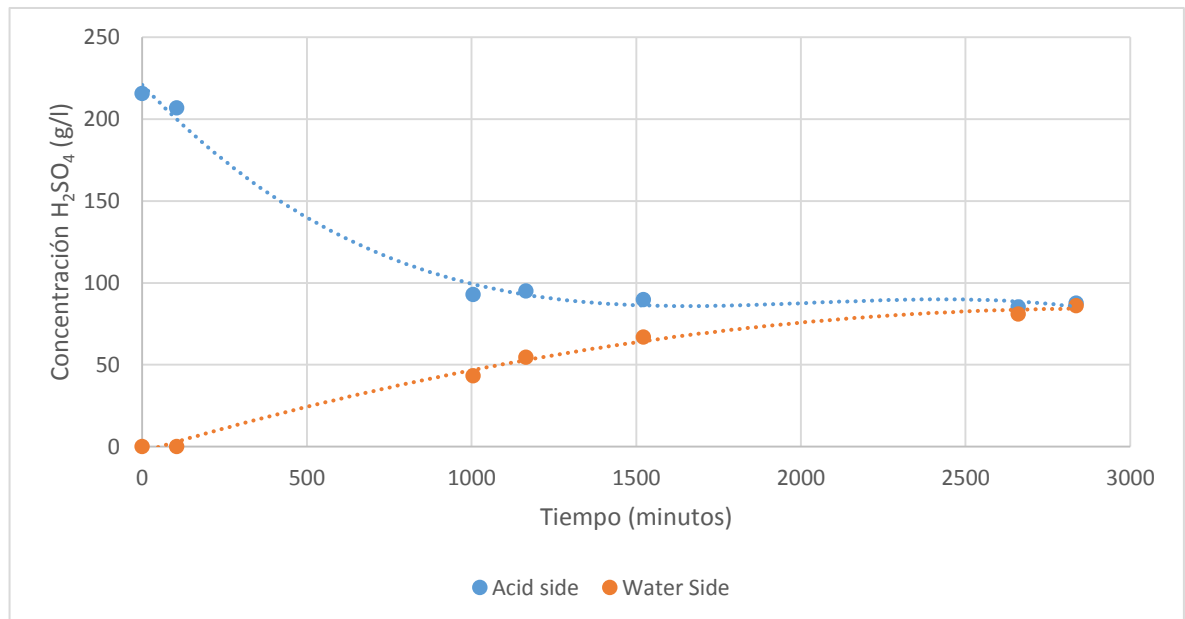


Figura 29: Segundo experimento real mediante el purificador de ácidos, en donde se muestra la concentración de H_2SO_4 en función del tiempo.

Como sucede en todos los anteriores experimentos, el ácido sulfúrico (Figura 29) acaba llegando a un punto de equilibrio y tiene un cierto retraso en el inicio del transporte. Se acaba obteniendo unas concentraciones finales en el lado ácido y en el agua de 87.69 y 86.04 g/l de ácido sulfúrico, respectivamente a tiempo de 2836 minutos (47.3 horas). Se comienza a analizar el nivel del agua en el lado ácido para comprobar la correlación entre este y la cantidad de ácido que ha permeado a través de las membranas. Cabe destacar, que se había empezado a medir en el experimento anterior, pero no se recopilaban los datos.

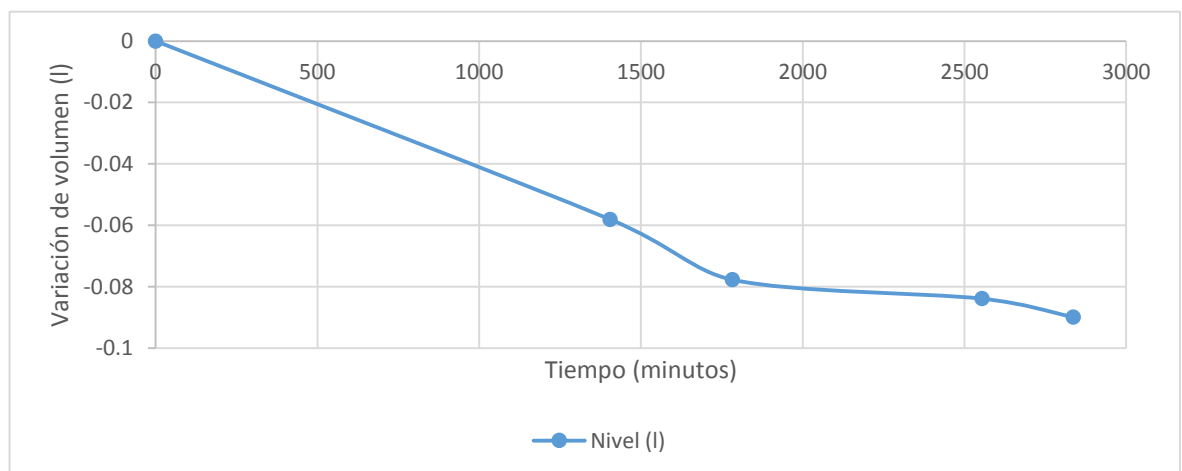


Figura 30: Variación del volumen de la disolución del lado del ácido en el segundo experimento real.

Se puede observar una tendencia similar en la que la concentración disminuye a una velocidad más rápida al inicio del experimento, y va decreciendo con el tiempo de la misma forma que lo hace el ácido sulfúrico del lado ácido. Esto es debido a que se produce un acoplamiento del agua en el transporte de iones (flujo convectivo), es decir, que los iones estarían asociados con moléculas de agua y permearían. Para posteriores trabajos, el equipo ya está equipado con una herramienta para observar el nivel y se podrá computar para todos los experimentos.

Tabla 8: Recuperación de H_2SO_4 del experimento real 2.

Tiempo (minutos)	Lado del ácido (g/l) H_2SO_4	Lado del agua (g/l) H_2SO_4	Recuperación de H_2SO_4
0	215.6	0	0
105	206.9	0	0
1005	92.8	43.2	32 %
1165	95.0	54.6	36 %
1522	89.8	67.0	43 %
2660	85.3	80.9	49 %
2836	87.6	86.0	49 %

Es posible que en este caso el punto de mejor eficiencia debe de estar entre los 1000 y 1500 minutos de funcionamiento teniendo en consideración el tiempo, la variación de la concentración de ácido sulfúrico y la permeabilidad a otras especies contaminantes. El rechazo de arsénico se analizará en el siguiente gráfico (Figura 20 y tabla 8).

En cuanto al arsénico, se comienza con 3.44 g/l, por lo que es de esperar que el rechazo sea mayor que en cualquiera de los casos anteriores ya que, a menor concentración, menor es el transporte.

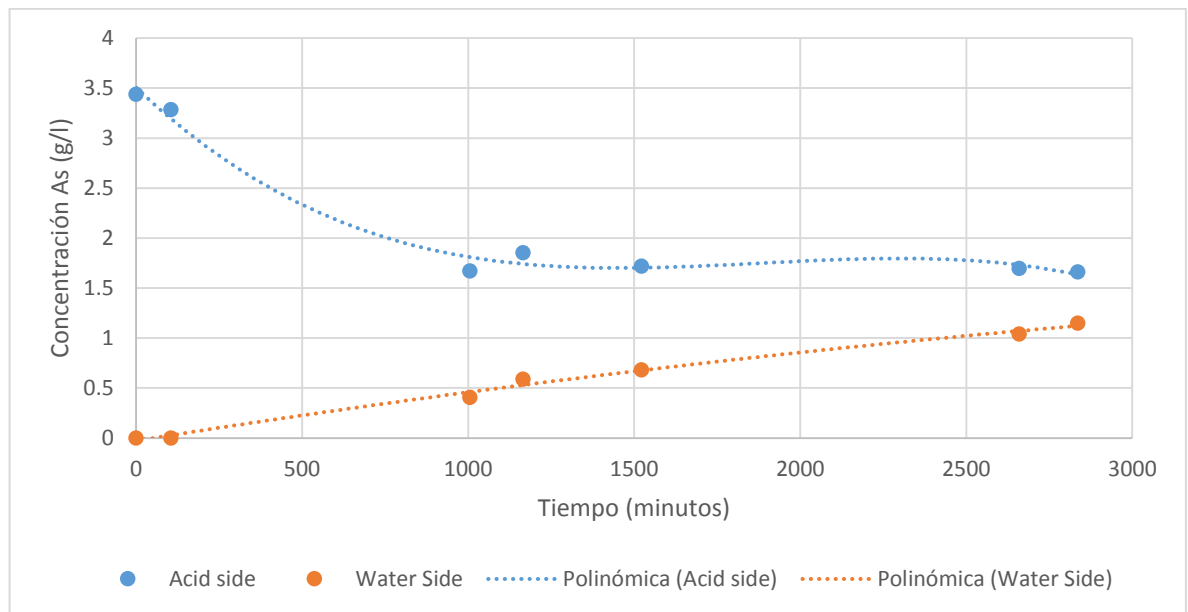


Figura 31: Segundo experimento real mediante el purificador de ácidos, en donde se muestra la concentración de As en función del tiempo.

El resultado, es el esperado y el rechazo ha sido mayor (59% para este experimento). En la tabla 8 se recopila el rechazo que se consigue en función del tiempo y dependiente de un balance de masas para cada tiempo, dado que parte del arsénico se pierde en el proceso producido por el cambio de niveles en ambos compartimentos y no forma parte del rechazo.

Tabla 9: Tabla de rechazo de arsénico en función del tiempo.

Tiempo (min)	Lado del ácido (g/l) H ₂ SO ₄	Lado del agua (g/l) H ₂ SO ₄	Rechazo de As
0	3.44	0	-
105	3.28	0	-
1005	1.67	0.42	80 %
1165	1.85	0.59	76 %
1522	1.72	0.68	72 %
2660	1.70	1.04	62 %
2836	1.66	1.15	59 %

Se puede observar que los mejores rechazos son los de 1005 y 1165 minutos (entre 16.75 y 19.42 horas). Por ello, se tendrán que redefinir los tiempos de actuación del sistema con tal de obtener muestras finales con la menor concentración de arsénico posible, pero sin olvidar que se debe tratar de minimizar la pérdida de ácido sulfúrico del fluido.

En el caso del Zn (Figura 32) el rechazo es del 91 % en el peor de los casos y, en tiempos menores este rechazo se ve incrementado a más del 96 %, si se contemplan tiempos de 1005 minutos.

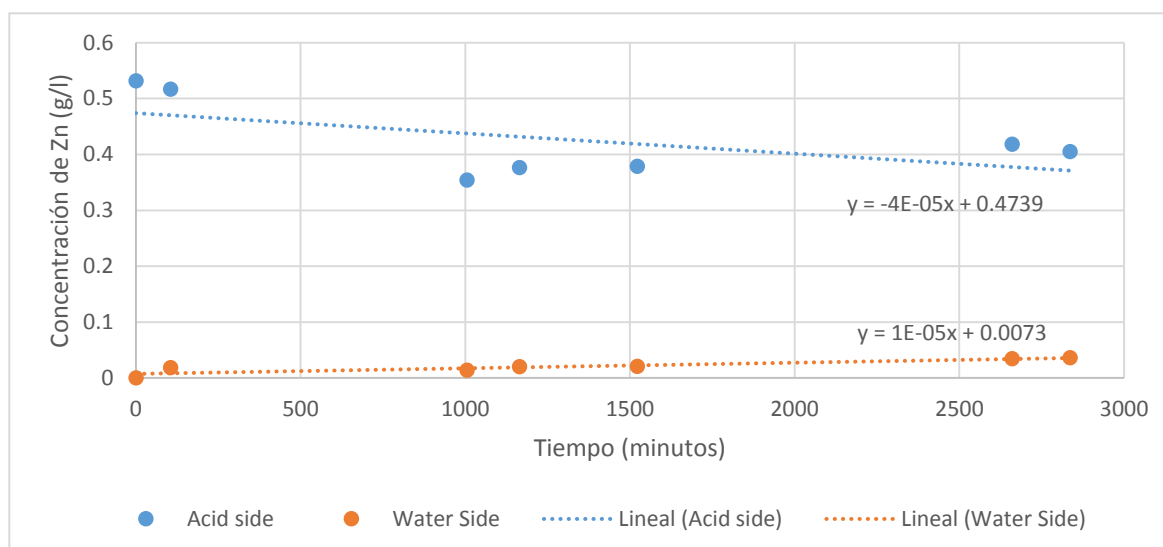


Figura 32: Segundo experimento real mediante el purificador de ácidos, en donde se muestra la concentración de Zn en función del tiempo.

Como era de esperar, el zinc es rechazado por las membranas, en la figura 32 se puede observar que el rechazo es muy elevado (92 %).

En cuanto al hierro (figura 33), este no fue detectado en la corriente de permeado por lo que su rechazo se puede considerar del 100 % para la concentración en la que se trabaja, como se muestra en la Figura 33, en donde solo se muestra la variación de la concentración en la corriente de alimentación. La concentración de Fe estaba por debajo del límite de detección de 0.04 g/l.

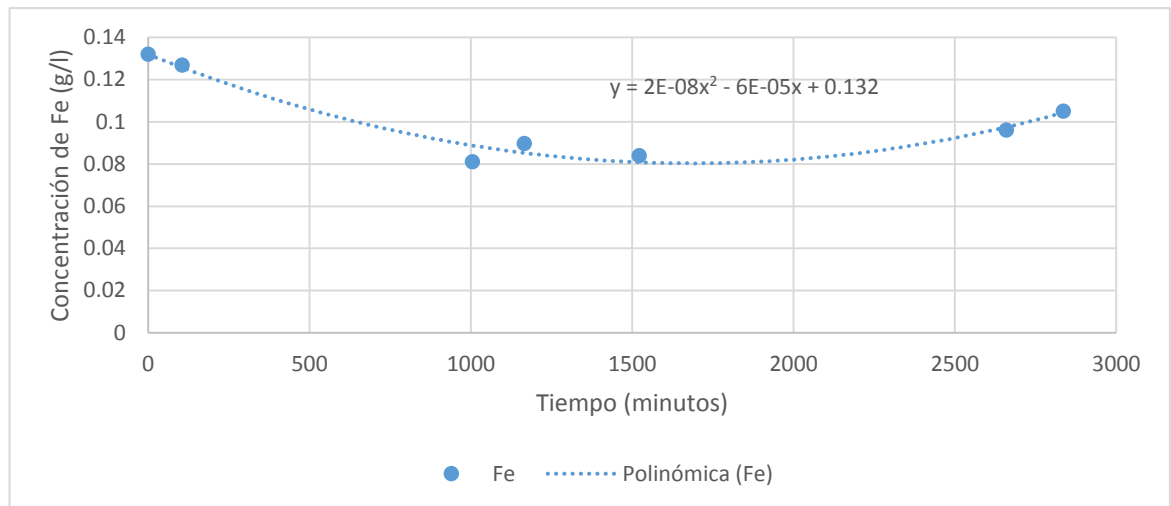


Figura 33: Segundo experimento real mediante el purificador de ácidos, en donde se muestra la concentración de Fe en función del tiempo.

Ahora se presentará el cadmio (figura 34) cuyo rechazo no ha sido del 100 % pero ha estado cerca, para el rango de valores en el que se trabaja.

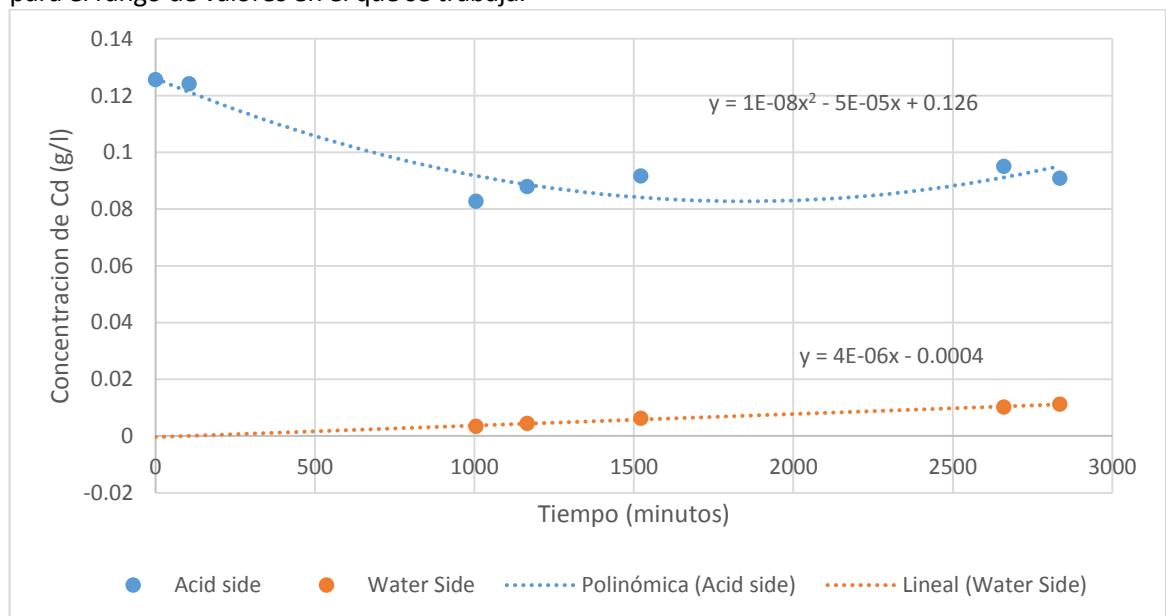


Figura 34: Segundo experimento real mediante el purificador de ácidos, en donde se muestra la concentración de Cd en función del tiempo.

El incremento de la concentración de Cd es proporcional con el tiempo, es por ello por lo que, si estas concentraciones tuviese alguna afectación al producto final, se podría reducir el tiempo para evitar su permeación. El rechazo es mayor del 99 %.

El Cu (figura 35) tiene un comportamiento similar al del Cd, probablemente debido a la similitud en las cargas libres ya que sus estados más típicos de oxidación son +2 en ambos casos.

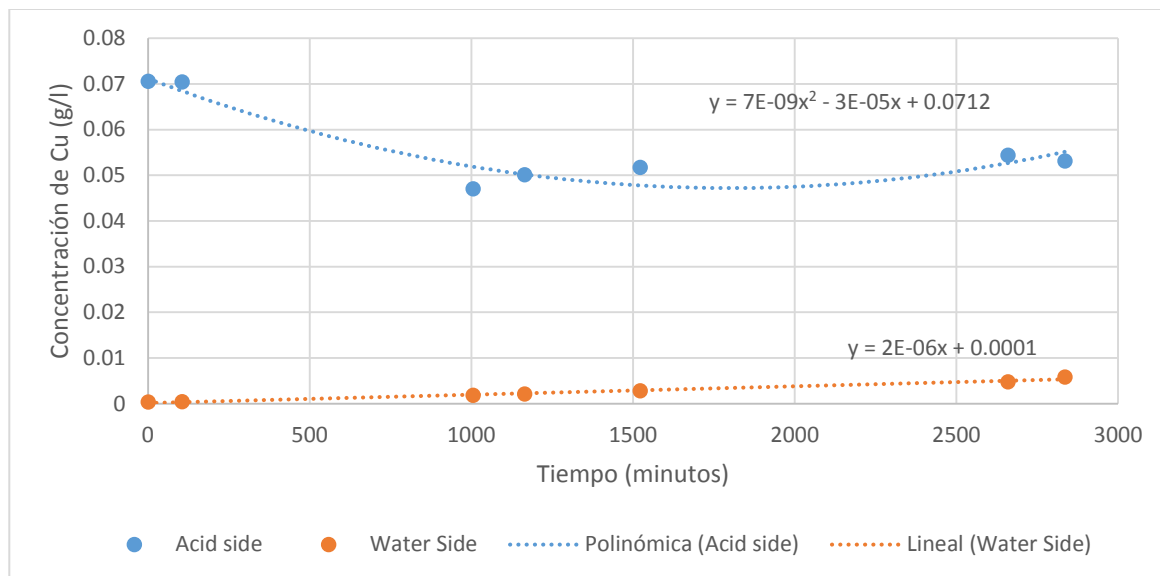


Figura 35: Segundo experimento real mediante el purificador de ácidos, en donde se muestra la concentración de Cu en función del tiempo.

Con un rechazo superior al 90 %, el cobre presenta un comportamiento casi idéntico al de Cd pero a menor concentración.

El plomo (figura 36) al final del proceso, tiene un rechazo de un 80 % este se podría mejorar a un 90 % o más reduciendo el tiempo de operación a valores de entre 1000 y 1500 minutos (16.6 y 25 horas).

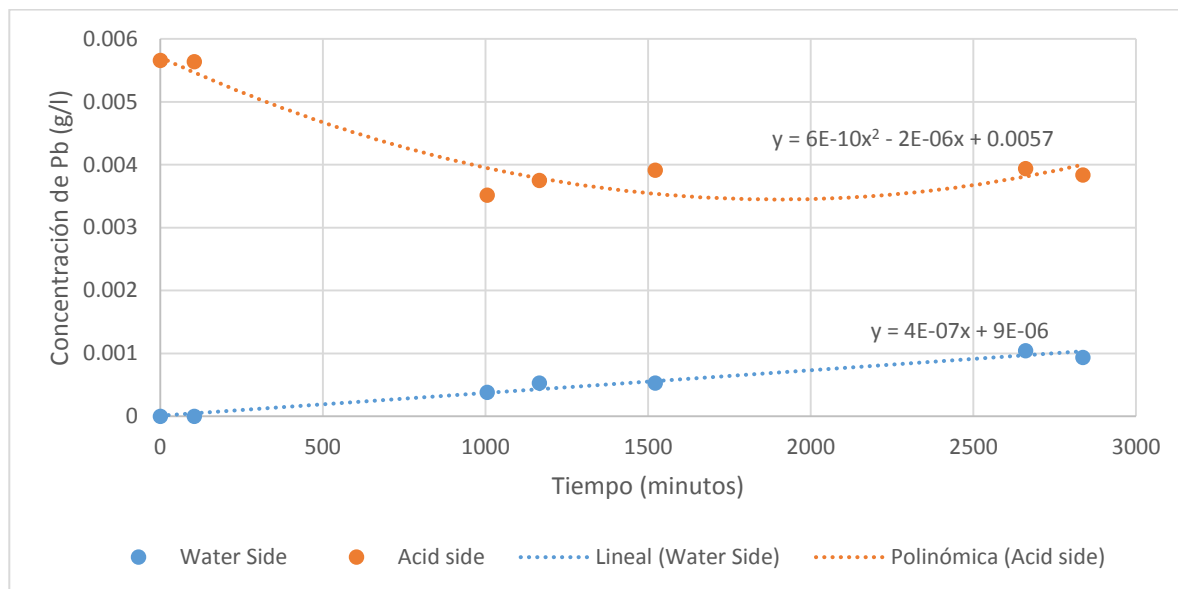


Figura 36: Segundo experimento real mediante el purificador de ácidos, en donde se muestra la concentración de Pb en función del tiempo.

Por último, se analiza el níquel + calcio ya que es el de menor concentración. En el lado del agua en muchos puntos está por debajo del límite de detección de $4 \cdot 10^{-4}$ g/l.

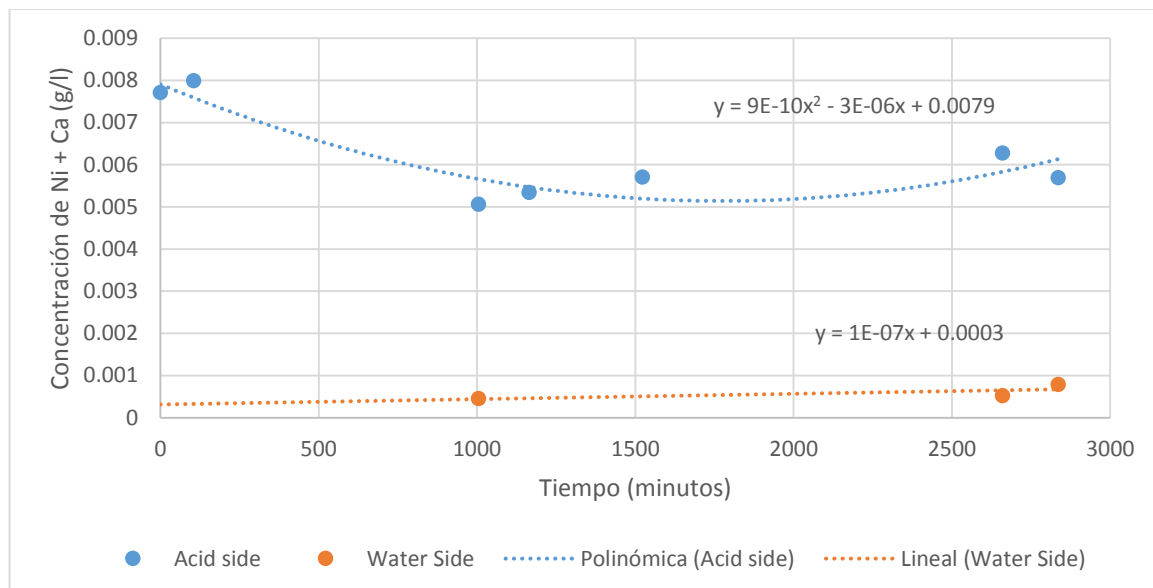


Figura 37: Segundo experimento real mediante el purificador de ácidos, en donde se muestra la concentración de Ni+Ca en función del tiempo.

Como era de esperar, el calcio y/o níquel casi no permean a través de la membrana, y cabe destacar que en dos muestras a tiempos de entre 1000 y 1500 minutos no se detecta la presencia de estos iones. Con un rechazo mínimo del 80 %, buena parte de la mezcla inicial se pierde. Por ello no cabe destacar ningún método específico para mejorar el rechazo.

A continuación, se muestra una tabla resumen en donde se recopila la información más importante recogida en los experimentos realizados mediante el purificador de ácidos.

Tabla 10: Tabla resumen de los experimentos mediante el purificador.

Experimentos	Tiempo de operación (h)	Volumen utilizado (l)	Rendimiento de transporte (H_2SO_4)	Especiación del H_2SO_4 y del As.
S	55.0	2	49,5 %	HSO_4^-
S+AS (III)	45.4	1.5	48.5 %	$HSO_4^-/H_2AsO_2^+/H_3AsO_3$
S+As (V)	48.3	1.5	48.8 %	HSO_4^-/H_3AsO_4
Real	49.8	2	32% *	$H_1SO_4^-$ $/H_2AsO_2^+/H_3AsO_3/H_3AsO_4$

Real replica	47.3	2	49 %	HSO_4^- / H_2AsO_2^+ / H_3AsO_3 / H_3AsO_4
--------------	------	---	------	--

**Nota: Se aplica un balance de masas respecto el inicial y el final en el lado del agua sin tener en consideración las pérdidas, por ello el número difiere de los otros valores.*

Cabe destacar que la especiación del arsénico en los experimentos reales, se produce para el arsénico (III) y (V), es por ello que se han de incluir ambos (*mirar las tablas del anexo para una mayor información*).

5.2.5. Evaluación de la purificación de muestras industriales de ácido sulfúrico

Se han obtenido unos buenos resultados para la separación de metales pesados excluyendo el arsénico, se han medido rendimientos menores de separación que en los ensayos con celda monomembrana. Gracias a tener experimentos con 2 l de capacidad, se han podido detectar impurezas que no se hubiesen podido detectar antes con una mejor fiabilidad de los datos, ya que se puede conseguir una mejor resolución al disponer de mayores cantidades de disolución.

La recirculación del lado del agua es un gran inconveniente para la recuperación de ácido sulfúrico, ya que esto bloquea la recuperación en un 49 % como es el caso del experimento real 2. La situación es peor cuando se quieren reducir las impurezas de arsénico, hace que la recuperación baje al 32 %, hecho que hará perder una gran cantidad de valioso ácido sulfúrico. Por otra parte, si lo que se pretende es concentrar los metales y reducir la acidez de la corriente residual inicial, se puede dejar grades períodos de tiempo en funcionamiento hasta alcanzar el equilibrio de pH reduciéndolo a la mitad (en experimentos con el mismo volumen o flujo si se trabaja en continuo) y rechazando más del 90 % de los metales en la disolución excluyendo el As.

Es por todas estas razones que se habrían de probar nuevas soluciones con esta como base. Un par de ejemplos de soluciones que podrían ser eficaces son:

- Que se utilizase un sistema abierto en donde el ácido pueda permear a través de un flujo mayor de agua, hecho que mejoraría la velocidad del transporte inducida por una diferencia mayor de concentraciones de H^+ . Esto no mejoraría a su vez el transporte de arsénico, cuya fuerza inductora es la difusión a través de los poros de la membrana, con cierta resistencia por parte de las cargas positivas a pH elevados. Esto haría que el proceso pudiese superar la barrera del 50 % de recuperación del ácido sulfúrico.
- Otra solución que se podría integrar con la anterior, sería la introducción de membranas catiónicas con fuertes cargas negativas. La corriente final del lado del agua ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{As}$) se podría enviar otro proceso de purificación en donde el arsénico permearía por difusión al agua

destilada que se pondría al otro lado del compartimento. También permearían los metales, pero no lo sería el ácido sulfúrico que se conseguiría aislar mucho mejor y conseguir niveles de pureza muy superiores a los actuales.

Con ello, se espera seguir experimentado en posteriores trabajos y en trabajos en paralelo con tal de lograr el objetivo global de la línea de investigación, de conseguir de forma muy eficiente y mediante métodos pasivos la purificación a nivel industrial de un residuo muy tóxico y peligroso para el medio ambiente, para ser reutilizado mejorando la economía del producto.

6. Análisis Económico

El análisis económico estará dividido en tres secciones principales: (i) los costes de ingeniería, la mano de obra y su precio por hora, (ii) los costes de los materiales utilizados y (iii) las amortizaciones del equipamiento utilizado.

6.1. Costes de ingeniería

En este apartado, se expondrán las horas totales empleadas en la realización del trabajo de final de máster, cuyo valor es de 12 créditos ECTS. Ello implica una dedicación de 300 horas de trabajo efectivo en el caso del estudiante que lo está realizando y, en el caso de los tutores la dedicación es menor.

Toda la información se recogerá en la tabla 9:

Tabla 11: Precios de ingeniería.

	Precio por hora en €	Horas dedicadas	Total €
Estudiante	12	300	3600
Tutores	30	60	1800
Suma subtotal			5400

En donde los precios, son los utilizados por la UGT para la estimación de los costes de sus investigadores en cuanto han de trabajar para una tercera empresa, 30€/h por investigador con el doctorado o en proceso y 12€/h para los ingenieros junior. [23]

Se han realizado un total de 31 análisis por ICP con un coste unitario de 7 € por cada uno, ello implica un total de 217 €.

En todo el trabajo no se ha requerido de mano de obra externa a la UPC y por ello se puede estimar la partida de los costes de ingeniería con un coste total de 5617 €. Que hacen un total de 6797 € con el IVA actual del 21%.

6.2. Costes de los materiales utilizados

En cuanto a los experimentos sintéticos, se han realizado un total de 5 experimentos de 200 ml y un total de 4 experimentos de 2 litros con una concentración aproximada de 220 g/l de ácido sulfúrico con una pureza del 98 %. Ello implica un total de 2 kg de ácido sulfúrico, con un precio de 223 €/l [10] con una densidad de $1.84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, lo que implica un coste total de 245 €.

Tabla 12: Precios de los reactivos no principales.

Reactivo	Cantidad utilizada	Precio unitario	Precio total
NaOH	400 mg	194 €/kg [24]	77 €
Fenolftaleína	20 ml	48.25 €/250ml [24]	4 €
Agua destilada	60 L	75 €/120L [25]	38 €
Arsénico (V)	100 g	207 €/500g	42 €
Arsénico (III)	100 g	112 €/260g	43€
Total (precios de la tabla con IVA)			127 €

Para mejorar la comprensión del presupuesto y resumirlo de una forma más visual, se desglosará en el siguiente diagrama de precios (Figura 38):

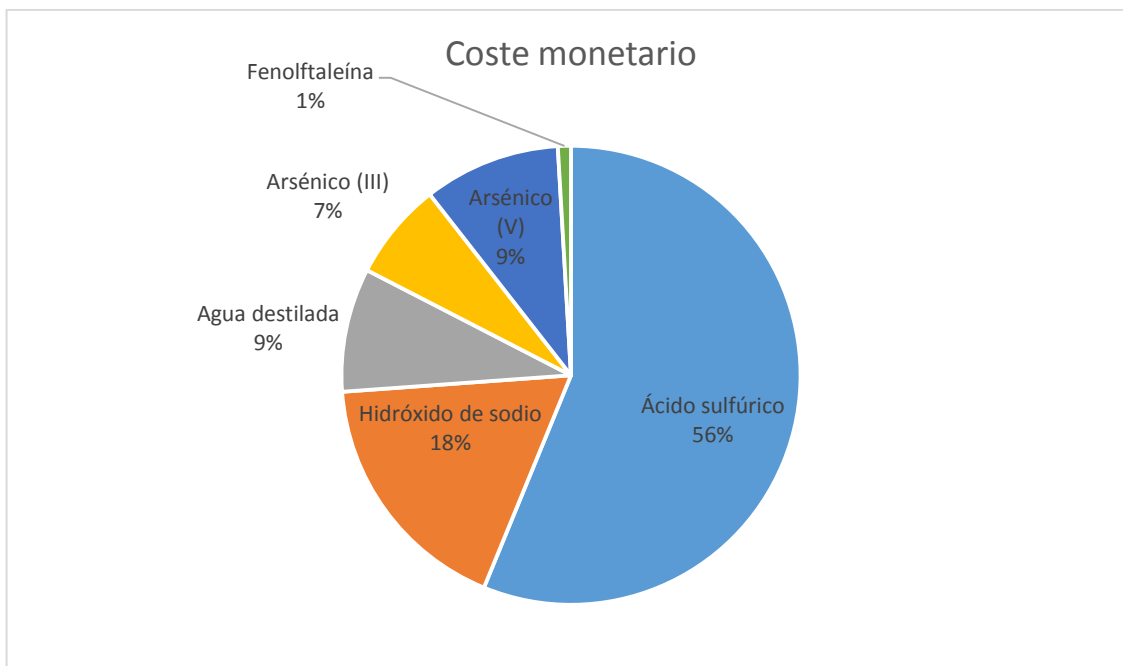


Figura 38: Distribución de los gastos en reactivos.

Con todos los reactivos utilizado y sus costes finales, la suma total de los costes de producción de los reactivos necesarios asciende a un total de 449 € con IVA.

6.3. Costes del equipamiento utilizado

El único equipamiento que no ha sido amortizado y se ha utilizado en este trabajo, ha sido el del purificador de ácidos AP-L05 con un coste total de 4000 \$ a febrero del 2017. Utilizando el cambio de moneda [25] de 0.9419 €//\$ hace un total de 3768 €. Con una duración de 10 años, se ha tenido en uso exclusivo desde abril hasta septiembre del 2017, implicando un total de 6 meses. Con esta suposición, los costes de la amortización son de 190 €* con IVA.

*Cálculo utilizado: $4000\$ \cdot 0.9419\text{€}/\$ \cdot 0.5\text{años de utilización} / 10\text{ años de vida útil} = 190\text{€}$

6.4. Suma de los costes totales

Los costes desglosados por partidas se exponen en la Figura 39:

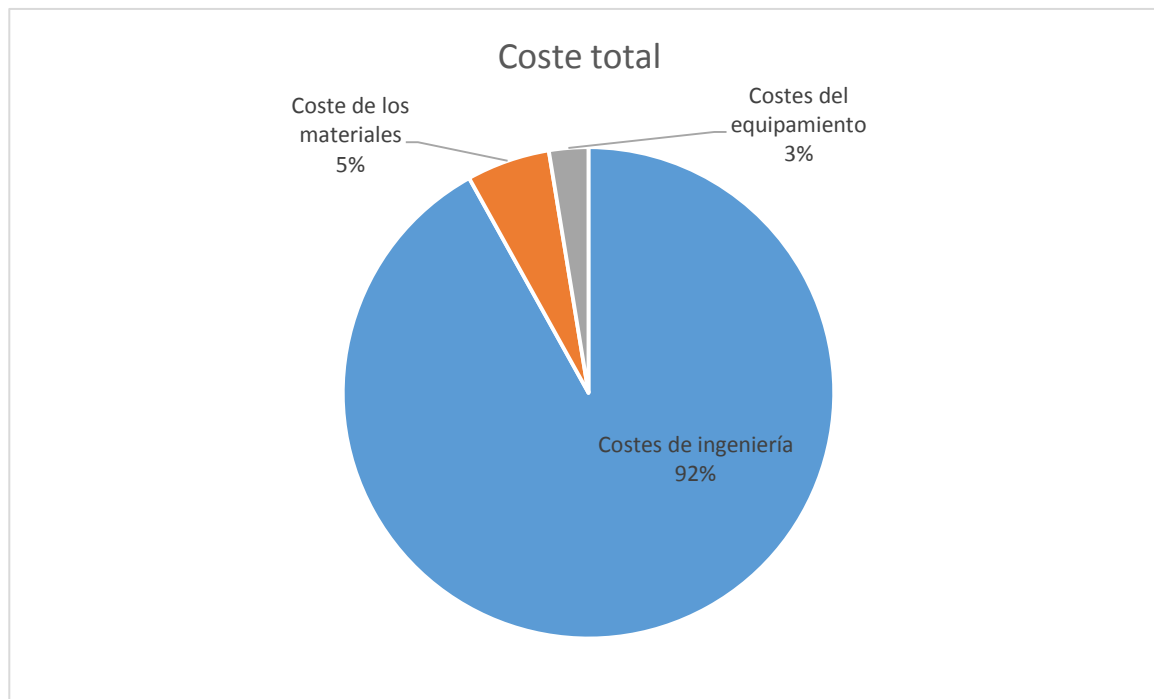


Figura 39: Distribución de los costes en cada uno de los tres conceptos, para un total de 7436 €.

Con ello, tenemos los costes totales del trabajo de final de master de 7436 € en los que cabe destacar que la partida de los costes de ingeniería supera con creces a todas las demás partidas con un 92 % del total del presupuesto.

7. Conclusiones

Se ha logrado una recuperación (de ácido sulfúrico del 49 % (con un límite físico del 50 % como se ha descrito en el apartado 5.1.5), ya que se han rechazado casi todas las impurezas metálicas de la disolución proveniente de una planta metalúrgica de cobre, exceptuando la del arsénico que no se ha separado tan eficientemente como lo han hecho los metales pesados (60 % As rechazado y más del 90 % para el resto de metales), ya que se encuentre en forma de especie neutra (forma?) a los pH ácidos en que se encuentran las muestras. Se ha conseguido reducir en más de la mitad la ratio de impurezas frente a la cantidad de ácido sulfúrico presente en la disolución.

Se ha comprobado que el paso de ácido sulfúrico a través de la membrana está asociado a la presencia de otros iones en disolución: cuantos más iones en la disolución con el mismo signo de carga o de carga neutra, menor es el paso de ácido sulfúrico, ya que los iones han de competir para permear a través de la membrana. Se disminuye la permeabilidad en el caso de los experimentos “S+As” respecto los de “S” hasta un 20 %, es por ello que ha sido un punto crítico el determinar las impurezas y ver su impacto sobre el transporte de ácido sulfúrico. En el caso de las muestras industriales no había tanto arsénico como el que se había utilizado en los experimentos sintéticos, y es por ello que la permeabilidad del ácido sulfúrico ha sido mucho mejor respecto a la presente en los experimentos “S+As”.

Se han logrado cuantificar todas las impurezas y su evolución a lo largo del proceso gracias a los análisis mediante ICP, lo que ha arrojado respuestas sobre el comportamiento de los diferentes elementos en las disoluciones de trabajo, ayudando a poder proponer mejoras más eficientes para su posible aplicación futura en donde la mayoría de metales tenían un rechazo mínimo del 90 % a tiempos largos (50 horas) Para tiempos de 30 horas los rechazos eran superiores al 95 %, a excepción del arsénico ya que este lograba permear con mayor facilidad (60 % de rechazo a tiempos largos y de un 65 a 70 % en tiempos de 30 horas). Gracias a estos datos, se puede concluir que para obtener menores impurezas no se puede alargar mucho el funcionamiento del purificador de ácidos; se debería analizar cuantas impurezas se pueden permitir para que el ácido pueda ser reutilizado por la industria metalúrgica para determinar el tiempo de trabajo maximizando la recuperación de ácido sulfúrico (que se encuentra al final del experimento en aproximadamente el 49% y alrededor del 32 % a 30 horas).

En cuanto a la base del modelo matemático utilizado, se ha ajustado a los experimentos con la celda monomembrana, ya que el gradiente de concentraciones era elevado desde el inicio del experimento y podía ser descrito por el modelo matemático basado en la ecuación de transporte a través de una membrana y un balance de masas. Ello permite determinar la permeanza de la membrana a cada ion (posar algún valor). En cuanto al purificador de ácidos, no se comenzaba en las mismas condiciones que en una celda ya que había agua destilada en el stack de membranas y se tendría que haber esperado al desplazamiento total para permitir ajustar el modelo matemático. Pese a ello, el

comportamiento ha sido muy regular con los puntos que se han obtenido y seguían tendencias claras, por ello se puede concluir que se podrán ajustar al modelo matemático descrito por la ecuación (6) siempre que se tenga en consideración un factor de retraso para el inicio del experimento.

En los próximos experimentos, se debería dejar de trabajar en equilibrio (una vez se haya caracterizado todo el rango de funcionamiento del purificador de ácidos), ya que se logrará una mayor permeación del ácido sulfúrico al trabajar con gradientes de concentración más elevados. También se puede utilizar la tecnología de membranas catiónicas para eliminar el arsénico que ha permeado a través de la membrana aniónica, ya que rechazará el ácido sulfúrico y permeará el arsénico y trazas de metales que puedan estar presentes en la disolución. Todo ello haría que el equipo siguiese teniendo un carácter pasivo con bajos costes de operación y con una gran mejora de la eficiencia.

Bibliografia

- [1]: Chang Wei, Xingbin Li, Zhigan Deng, Gang Fan, Minting Li, Cunxiong Li. **Recovery of H_2SO_4 from an acid leach solution by diffusion dialysis**. Journal of Hazardous Materials 176 (2010). 226-230.
- [2]: Jinki Jeong, Min-Seuk Kim, Byung-Su Kim, Soo-Kyung Kim, Won-Baek Kim, Jae-Chun Lee. **Recovery of H_2SO_4 from waste acid solution by a diffusion dialysis method**. Journal of Hazardous Materials B124 (2005). 230-235.
- [3]: Z. Palatý, A. Záková. **Separation of H_2SO_4 + $CuSO_4$ mixture by diffusion dialysis**. Journal of Hazardous Materials B114 (2004). 69-74.
- [4]: Tang Jian-jun, Zhou Kang-gen, Zhang Qi-xiu. **Sulfuric acid recovery from rare earth sulphate solutions by diffusion dialysis**. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 16 (2006). 951-955.
- [5]: Richard W. Baker. **Membrane Technology and applications**. 2^o Edition, Wiley (2004). Páginas consultadas 3-6.
- [6]: Richard W. Baker. **Membrane Technology and applications**. 2^o Edition, Wiley (2004). Páginas consultadas 491-495.
- [7]: Kiran K. (2009). **All about Nanofiltration**.
[<http://www.indiastudychannel.com/resources/96369-All-About-Nanofiltration.aspx>]. Consultada el día 17/08/2017.
- [8]: Schoch R., Han J. & Renaud P.. **Transport phenomena in nanofluidics**. Reviews of Modern Physics. Vol. 80 (2008). 839–883.
- [9] Imagen de
[https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/f/f7/Electrical_double_layer.svg], utilizada el día 27/09/2017.
- [10] Dan Bailey. **Operation and maintenance manual for acid purificator model AP-L05**. Mech-Chem Associates, Inc. (2013); Página 2.
- [11]: Z. Palatý, A. Záková. **Separation of H_2SO_4 + $ZnSO_4$ mixture by diffusion dialysis**. Desalination 169 (2004). 277–285.
- [12]: Sheng H. Lin, Mu c. Lo. **Recovery of sulfuric acid from waste aluminium surface processing solution by diffusion dialysis**. Journal of hazardous material 60 (1998). 247-257.
- [13]: Jing Xu, Dan Fu, Shuguang Lu. **Recovery of sulfuric acid from the waste anodic aluminium oxidation by diffusion dialysis**. Separation and purification technology 69 (2009). 68-173.

- [14]: Azzeddine Elmidaoui, Ahmed Toufik Cherif, Jean Molenat, Claude Gavach. **Transfer of H_2SO_4 , Na_2SO_4 , ZnSO_4 by dialysis through an anion exchange membrane**. Desalination 101 (1995). 39-46.
- [15]: Jingyi Luo, Cuiming Wu, Tongwen Xu, Yonghui Wu. **Diffusion dialysis-concept, principle and applications**. Journal of membrane Science 366 (2011). 1-16.
- [16]: Z. Palatý, A. Žáková. **Transport of some strong incompletely dissociated acids through anion-exchange membrane**. Journal of colloid and interface science 268 (2003). 188–199.
- [17]: Dan Bailey. **Operation and maintenance manual for acid purificator model AP-L05**. Mech-Chem Associates, Inc. (2013); Página 4.
- [18] S. Koter, M. Kultys, **Modeling the electric transport of sulfuric and phosphoric acids through anion-exchange membranes**, Separation and Purification Technology 73 (2010). 219–229.
- [19] S. Koter, M. Kultys, B. Gilewicz-Łukasik, I. Koter **Modeling the transport of sulfuric acid and its sulfates (MgSO_4 , ZnSO_4 , Na_2SO_4) through an anion-exchange membrane**, Desalination 342 (2014) 75–84.
- [20] Z. Palatý, A. Žáková, **Transport of hydrochloric acid through anion-exchange membrane NEOSEPTA-AFN Application of Nernst–Planck equation**, Journal of Membrane Science 189 (2001) 205–216.
- [21] Z. Palatý, A. Žáková **Transport of some strong incompletely dissociated acids through anion-exchange membrane**, Journal of Colloid and Interface Science 268 (2003) 188–199
- [22] Reig, Mònica, Licon, Edxon, Gibert, Oriol, Yaroshchuk, Andriy, Cortina, José Luis, **Rejection of ammonium and nitrate from sodium chloride solutions by nanofiltration: Effect of dominant-salt concentration on the trace-ion rejection**, Chemical Engineering Journal 303 (2016). 401 -408.
- [23]: D. Blas Muñoz López. D. Jose F. Marbán Rodríguez. D. Juan Carlos Urbano. D. Eduardo Castán. Suplentes: D. Manuel Asensio Menchero. Dña. Juncal Sánchez Fernández. **XVII CONVENIO COLECTIVO NACIONAL DE INGENIERÍA Y OFICINAS DE ESTUDIOS TÉCNICOS 2012 – 2013**. Página 20.
- [24]: Precios de los reactivos. <http://www.merckmillipore.com> . Consultada el día 11/09/2017.
- [25]: Precio del agua destilada utilizada. <https://www.adescosa.com/> . Consultada el día 11/09/2017.
- [26]: Precio de mercado para el cambio €/\\$ proporcionado por el banco de Sabadell en febrero del 2017.
- [https://www.bsmarkets.com/cs/Satellite?c=Page&cid=1191411509498&pagename=BSMarkets2%2FPage%2FPage_Interna_WFG_Template&WEB=0&seccion=descargaHistoricos&idioma=es&portal=&tipo=divisas&plaza=244&codFininfo=40978840&txtDescargaDesde=07/09/2016&txtDescargaHasta=07/09/2017] Consultado el día 11/9/2017.

Anexo – Diagramas de especiación

Diagrama de fracción del ácido sulfúrico a 220 g/l, en donde se observa que el componente mayoritario es el HSO_4^- .

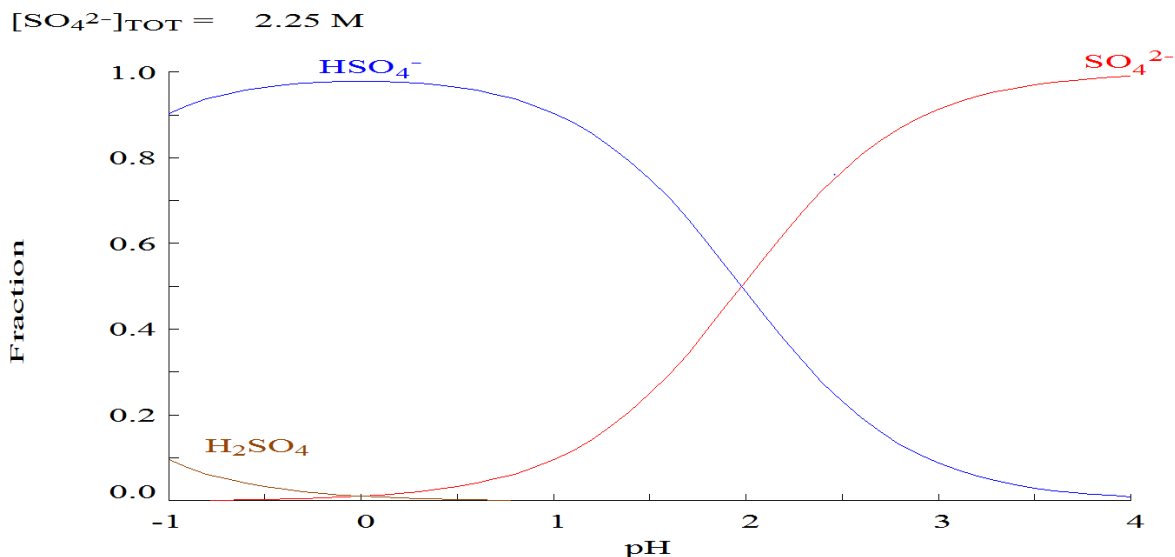


Figura 40: Diagrama de fracción del ácido sulfúrico. Aplicable a los experimentos con ácido sulfúrico.

Diagrama logarítmico de concentraciones de la disolución de ácido sulfúrico a 220 g/l, en donde se observan las concentraciones de cada especie.

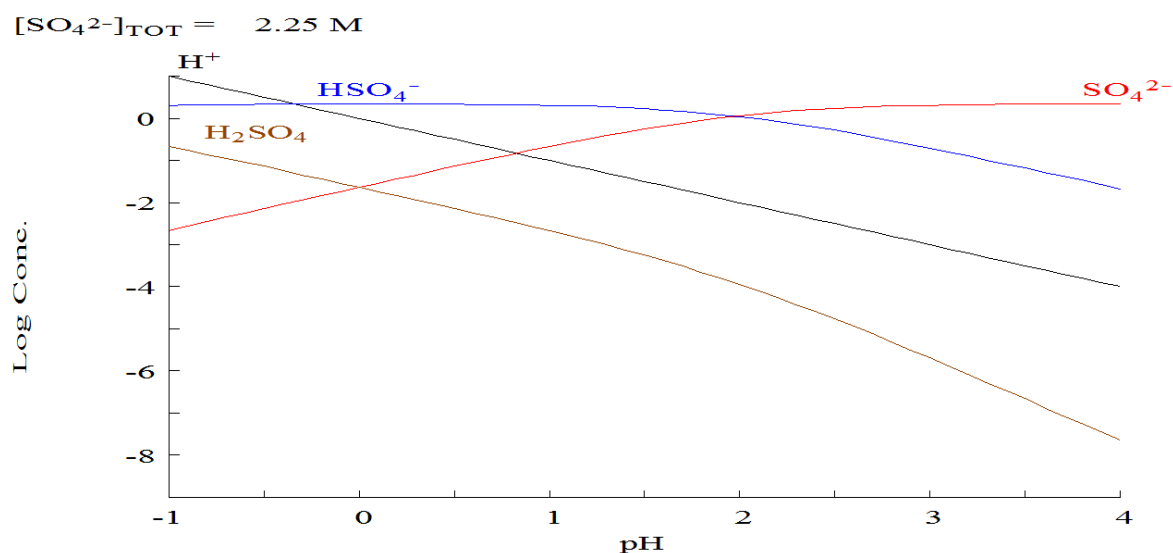


Figura 41: Diagrama de especiación del ácido sulfúrico. Aplicable a los experimentos con ácido sulfúrico.

Diagrama de fracción del arsénico (III) a 8 g/l, en presencia de ácido sulfúrico a 220 g/l.

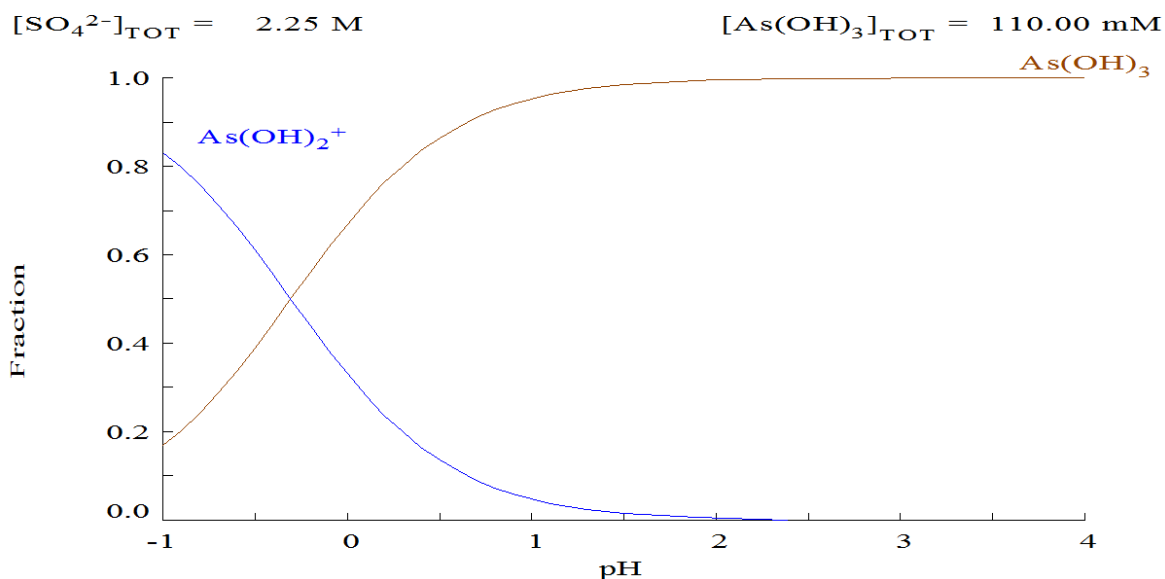


Figura 42: Diagrama de fracción del arsénico (III).

Diagrama logarítmico de concentraciones de la disolución de ácido sulfúrico a 220 g/l, y arsénico (III) en donde se observan las concentraciones de cada especie.

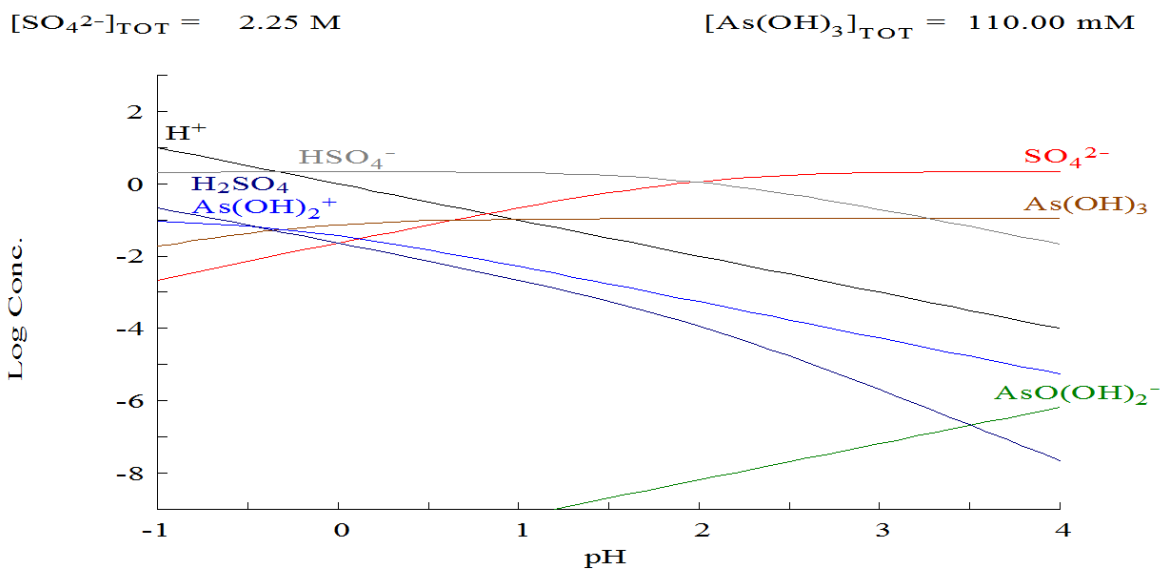


Figura 43: Diagrama de especiación del As(III) y del H_2SO_4 .

Diagrama de fracción del arsénico (V) a 8 g/l, en presencia de ácido sulfúrico a 220 g/l.

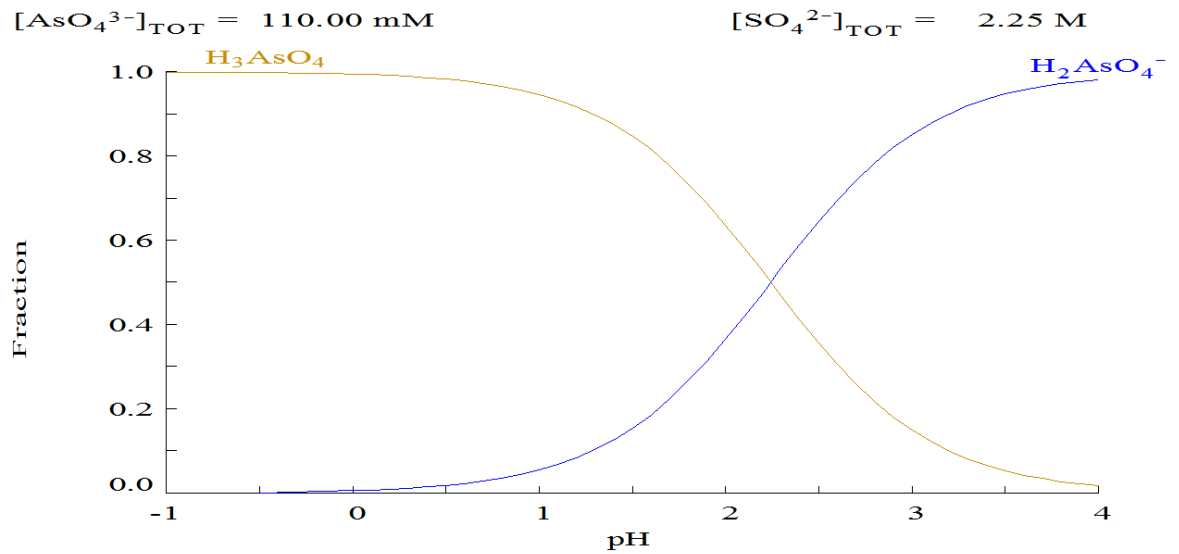


Figura 44: Diagrama de fracción del arsénico (V).

Diagrama logarítmico de concentraciones de la disolución de ácido sulfúrico a 220 g/l, y arsénico (V) en donde se observan las concentraciones de cada especie.

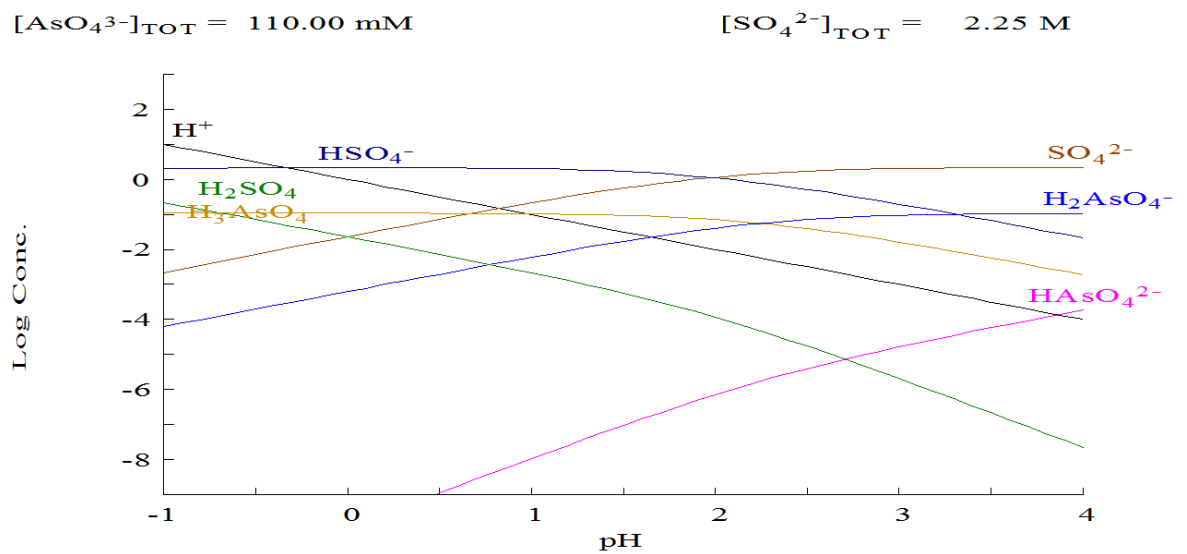


Figura 45: Diagrama de especiación del As(V) y del H_2SO_4 .

